

# **Biologisch-chemische Behandlung von Prozeßwässern der Altlastensanierung sowie von kontaminierten Grundwässern**

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Joachim Behrendt  
aus Hannover

vom Fachbereich Verfahrenstechnik und Energietechnik der  
Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur  
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Ehrenfried Schütt

1. Berichter: Prof. Dr.-Ing. Udo Wiesmann

2. Berichter: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Christian Hempel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 5. November 1993

Berlin 1993

D 83

Eingereicht am 20. August 1993

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Ehrenfried Schütt

1. Berichter: Prof. Dr.-Ing. Udo Wiesmann

2. Berichter: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Christian Hempel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 5. November 1993

### III

#### **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Udo Wiesmann für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Ebenso danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. Dietmar Christian Hempel für die Berichterstattung sowie Herrn Professor Dr.-Ing. Ehrenfried Schütt für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Darüber hinaus danke ich allen Institutsangehörigen für ihre Hilfsbereitschaft und die in zahlreichen Fachgesprächen entstandenen Anregungen, Thomas Ahrendt für den Bau der Reaktoren, Renate Knoppik für die Übernahme der Buchführung und Christine Heimerl-Rötsch sowie Michael Geilich für die Durchsicht des Manuskriptes. Mein Dank gilt ferner Klaus Bramstedt und Adrian Saupe, die als studentische Hilfskräfte und im Rahmen ihrer Diplomarbeiten, sowie Bernhard Rode, Sepideh Roozbaniy, Alexander Flor, Martina Groß, Peter Möllers, Elisabeth Dieringer, Birgit Mack, Andreas Becher, Reiner Seith, Lars Heinze, Peter Fuchs, Michael Cuno und Ulrich zum Bruch, die im Rahmen von Diplom- und Projektarbeiten an dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Der Senatsverwaltung für Wirtschaft, die dieses Projekt zum größten Teil gefördert hat, sowie der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, speziell Fr. Dornbusch, die Schadstoffkonzentrat vom Sanierungsfall "Pintsch-Öl" zu Verfügung gestellt hat, gilt mein Dank. Für die Bereitstellung und den Transport des kontaminierten Grundwassers möchte ich mich noch besonders bei der GASAG, speziell bei Herrn Rodeike, bedanken.

Berlin, im November 1993

Joachim Behrendt

**Abstract**

Behrendt, Joachim

**Biologisch-chemische Behandlung von Prozeßwässern der Altlastensanierung sowie von kontaminierten Grundwässern**

An einer vierstufigen Laborversuchsanlage, bestehend aus einem Airlift-Schlaufensuspensionsreaktor (ASSR), einem Festbettumlaufreaktor (FBR 1), einem Schlaufenreaktor, der mit ozonhaltigem Sauerstoff begast wurde, ( $O_3R$ ) und einem weiteren Festbettumlaufreaktor (FBR 2), wurden Versuche zum Abbau und zur chemischen Oxidation mit nachfolgendem biologischen Abbau von Inhaltsstoffen aus Prozeßwässern der Altlastensanierung durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgten an drei unterschiedlichen Wässern:

- einem synthetisch kontaminierten Grundwasser, das durch Emulgieren eines PAK-haltigen Ölkonzentrats vom Sanierungsgelände der ehemaligen Firma Pintsch GmbH hergestellt wurde (Pintsch-Grundwasser),
- einem kontaminierten Grundwasser vom Gelände des Gaswerkes Charlottenburg in Berlin (GASAG-Grundwasser) und
- einem synthetischen Abwasser mit methylierten und chlorierten Phenolen (Phenol-Abwasser).

Das Pintsch-Grundwasser konnte in den beiden ersten Stufen der Laborversuchsanlage zu ca. 90 % des CSB gereinigt werden. Dabei wurden Schadstoffabbaugeschwindigkeiten von 150 mg/lh CSB im ASSR erreicht. Die Schadstoffkonzentration des verbleibenden Restes konnte um weitere 50 % durch eine Ozonierung mit nachfolgendem biologischen Abbau vermindert werden. Die PAK wurden schon in den biologischen Stufen weitgehend eliminiert. Ihre Elimination war hauptsächlich auf biologischen Abbau zurückzuführen.

Das GASAG-Grundwasser konnte ebenfalls biologisch bis auf einen Restschadstoffgehalt von 60 mg/l CSB bei einer Verweilzeit von 3 h und einer Zulaufkonzentration von 200 mg/l CSB gereinigt werden. Der Restgehalt konnte durch den Einsatz von Ozon und nachfolgendem biologischen Abbau im FBR 2 auf ca. 25 mg/l CSB reduziert werden. Hierfür waren 5 kWh/m<sup>3</sup> an elektrischer Energie sowie 2 l O<sub>2</sub>/l Grundwasser erforderlich.

Ein mit methylierten Phenolen angesetztes Abwasser konnte biologisch gereinigt werden. Bei einer Verweilzeit von 7 h im ASSR wurde ein vollständiger Abbau erzielt. Sprunghafte Erhöhungen der Belastung der Laborversuchsanlage führte zu dramatischen Abnahmen der Abbauleistung im ASSR. 4-Chlorphenol konnte neben methylierten Phenolen vollständig abgebaut werden. Hierfür war bei einer Zulaufkonzentration von 300 mg/l Phenolen (100 mg/l 4-CP) eine Verweilzeit von 9 h im ASSR erforderlich.

## VIII

## Größenverzeichnis

Größe	Bezeichnung	Dimension
a	spezifische Oberfläche	$L^{-1}$
A	Oberfläche	$L^2$
$B_R$	Raumbelastung	$ML^{-3}Z^{-1}$
c	Konzentration	$ML^{-3}$
c'	Konzentration	$NL^{-3}$
d	Durchmesser	L
D	Diffusionskoeffizient	$L^2Z^{-1}$
E	angezeigte Einheiten	-
F	Verteilungssumme	-
g	Erdbeschleunigung	$LZ^{-2}$
H	Henrykoeffizient	-
H'	Henrykoeffizient	$Z^2L^{-2}$
I	Ionenstärke	$NL^{-3}$
$k_1, k_2$	Gleichgewichtskoeffizienten der Adsorption	$L^3M^{-1}$
$k_d$	Zerfallskoeffizient	$Z^{-1}$
$k_L$	Stoffübergangskoeffizient	$LZ^{-1}$
K	Sättigungskoeffizient, Inhibierungskoeffizient	$ML^{-3}$
n	Drehzahl	$Z^{-1}$
$n_R$	Rücklaufverhältnis	-
m	empirischer Exponent	-
M	Molmasse	$MN^{-1}$
p	Druck	$MZ^{-2}L$
$P_{ow}$	Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser	-
P	Leistung	$ML^2Z^{-3}$
r	Umsatzgeschwindigkeit	$ML^{-3}Z^{-1}$
r	Korrelationskoeffizient	-
R	universelle Gaskonstante	$ML^2Z^{-2}T^{-1}$
s	Fehlerquadratsumme	-
t	Zeit	Z
T	Temperatur	T
V	Volumen	$L^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$L^3Z^{-1}$
x	Molenbruch für Sauerstoff	$NN^{-1}$
y	Molenbruch für Kohlendioxid	$NN^{-1}$
Y	Ertragskoeffizient	$MM^{-1}$
Y'	Ertragskoeffizient	$NN^{-1}$
$\alpha$	Abbaugrad	-
$\gamma$	Reduktionsgrad	-

## IX

Größe	Bezeichnung	Dimension
$\delta$	Protonierungsgrad	-
$\Delta$	Differenz	-
$\Gamma$	Gütemaß	-
$\kappa$	Masseanteil	-
$\Lambda$	beliebige Größe	-
$\mu$	Wachstumsrate	$Z^{-1}$
$\nu$	kinematische Viskosität	$L^2 Z^{-1}$
$\nu$	Teilungsrate	$Z^{-1}$
$\varphi$	volumetrischer Fluß	$ML^{-3} Z^{-1}$
$\rho$	Normdichte	$ML^{-3}$
$\sigma$	Oberflächenspannung	$ML^{-1} Z^{-1}$
$\chi$	Beladungsgrad	-

tiefgestellte Indices

0	Zulauf
.0	Start, Beginn
1	Ablauf
B	Biomasse
BH	Wasserstoffgehalt pro C-Mol Biomasse
BN	Stickstoffgehalt pro C-Mol Biomasse
BO	Sauerstoffgehalt pro C-Mol Biomasse
E	Kalibrierbedingung
f	flüssige Phase
g	Gasphase
ges.	gesamt, Gesamtanlage
H	Haldane
i, I, j	Zähler, Platzhalter
N	Normbedingungen
o	oben
S	Substrat, Schadstoff
SH	Wasserstoffgehalt pro C-Mol Substrat
SN	Stickstoffgehalt pro C-Mol Substrat
SO	Sauerstoffgehalt pro C-Mol Substrat
soll	abgelesener Wert
R	Reaktor
u	unten
Ü	Überschuß, Überdruck
v	verfügbar
V	Verweilung

hochgestellte Indices

0	ursprünglich
g	grenz
,	C-molar
*	Sättigung

Abkürzungen

Ace	Acenaphthen	L	Luft
Acy	Acenaphthylen	max	maximal
Ant	Anthracen	min	minimal
AK	Aktivkoks	MKW	Mineralöle
AOX	adsorbierbare organische Halogene	MP	Methylphenol, Kresol
ASM	Antischaummittel	MS	Mineralsalz
ASSR	Airliftschlaufensuspensionsreaktor	Nap	Naphthalin
BL	Berliner Liste	O <sub>3</sub> R	Ozonreaktor
BTX	Benzol, Toluol und Xylenole	o/w	Öl/Wasser
C	Kohlenstoff	oTS	Glühverlust
Chr	Chrysen	P	Probenahmestelle
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
CP	Chlorphenol	PCE	Tetrachlorethen
DCE	Dichlorethen	PCP	Pentachlorphenol
DCM	Dichlormethan	PhA	Phenanthren
DMP	Dimethylphenol	Pyr	Pyren
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff	St.	Stufe
EPA	Environmental Protection Agency	STKR	Scheibentauchkörperreaktor
FBR	Festbettumlaufreaktor	TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
FlA	Fluoranthren	TOD	gesamter Sauerstoff Bedarf
Flu	Fluoren	TON	gesamter organischer Stickstoff
g/f	gasförmig/flüssig	TS	Trockenstoff
HCH	Hexachlorcyclohexan	TWV	Trinkwasserverordnung
HL	Holland Liste	UV	Ultra Violett
IC	anorganischer Kohlenstoff	We	Weberzahl

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Biologischer Abbau von Kohlenwasserstoffen.....</b>	<b>3</b>
2.1	Biologischer Abbau von gesättigten Kohlenwasserstoffen.....	3
2.1.1	Metabolismus des Alkanabbaus.....	4
2.1.2	Die Bedeutung der Biotenside für den Abbau von Alkanen.....	5
2.1.3	Kinetik des Abbaus von Alkanen.....	8
2.2	Biologischer Abbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen.....	14
2.2.1	Biologischer Abbau von alkylierten Benzolen (BTX).....	15
2.2.2	Biologischer Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).....	21
2.2.2.1	Metabolismus des PAK-Abbaus.....	21
2.2.2.2	Kinetik und Mechanismus des PAK-Abbaus.....	26
2.2.3	Biologischer Abbau von substituierten Phenolen.....	30
2.2.3.1	Phenol und methylierte Phenole.....	32
2.2.3.2	Chlorierte Phenole.....	35
<b>3</b>	<b>Biologische Verfahren zur Reinigung von Abwässern mit problematischen Inhaltstoffen.....</b>	<b>40</b>
3.1	Kontaminierte Grund- und Prozeßwässer der Altlastensanierung.....	40
3.2	Abwässer der Kohleveredlung.....	41
3.2.1	Abwässer der petrochemischen Industrie.....	43
<b>4</b>	<b>Einsatz von Ozon zur chemischen Oxidation von Wasserinhaltsstoffen..</b>	<b>45</b>
4.1	Reaktionsmechanismen des Ozons mit Wasserinhaltsstoffen.....	45
4.2	Verbesserung des biologischen Abbaus durch Ozonierung.....	48
4.3	Einsatz von Ozon zur Behandlung von Problemabwässern.....	49
<b>5</b>	<b>Ziele der eigenen Untersuchungen.....</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>Material und Methoden.....</b>	<b>53</b>
6.1	Beschreibung der Versuchsanlage.....	53
6.2	Beschreibung der eingesetzten Grundwässer.....	59
6.2.1	Öl/Wasser-Emulsion, hergestellt aus Altölkonzentrat vom Pintschgelände (Pintschabwasser).....	59
6.2.2	Grundwasser von einem Berliner Gaswerksgelände.....	60
6.2.3	Synthetisches Abwasser mit substituierten Phenolen.....	61
6.3	Meßverfahren.....	62
6.3.1	Probenahme und Aufbereitung.....	62
6.3.2	Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB).....	62
6.3.3	Messung des organischen Kohlenstoffs (TOC).....	62
6.3.4	Messung des anorganischen Kohlenstoffs (IC).....	62
6.3.5	Messung der Biomassekonzentration.....	63
6.3.6	Messung der Konzentration der PAK.....	63
6.3.7	Messung der Konzentration der Phenole.....	64



6.3.8	Messung der Ammonium-, Nitrit- und Nitratkonzentration.....	64
6.3.9	Messung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs und des Molenbruchs des Sauerstoffs in Zu- und Abluft.....	65
6.3.10	Messung des Molenbruchs des Kohlenstoffs in Zu- und Abluft.....	65
6.3.11	Sonstige Meßgrößen.....	65
6.4	Auswertung.....	66
6.4.1	Abbaugrad.....	66
6.4.2	Umsatzgeschwindigkeiten.....	67
6.4.3	Ertragskoeffizienten.....	71
6.4.4	Prozeßüberwachung durch On-line-Messungen.....	73
6.4.4.1	Beschreibung des aeroben Stoffwechsels von Mikroorganismen durch Elementarbilanzen.....	73
6.4.4.2	Ermittlung der Substrataustrittskonzentration eines Bioreaktors durch die Anwendung von On-line-Meßtechnik.....	77
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>82</b>
7.1	Ergebnisse mit einer Öl/Wasser-Emulsion, hergestellt aus Altölkonzentrat vom Pintschgelände (Pintschabwasser).....	82
7.1.1	Inbetriebnahme der Versuchsanlage.....	82
7.1.2	Erhöhung der hydraulischen Belastung der Versuchsanlage.....	84
7.1.3	Variation der Schadstoffkonzentration im Zulauf.....	86
7.1.4	On-line-Überwachung der Versuchsanlage durch die Messung der Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit.....	88
7.1.5	Untersuchungen zum Einfluß der Ozonierung auf die Schadstoffreduktion und den nachfolgenden biologischen Abbau.....	88
7.1.5.1	Einfluß des pH-Wertes auf die Schadstoffreduktion beim Einsatz von Ozon....	89
7.1.5.2	Einfluß der Ozondosis auf dem nachfolgenden biologischen Abbau im Batchbetrieb.....	90
7.1.5.3	Einfluß der Ozonierung auf den nachfolgenden biologischen Abbau in der Versuchsanlage.....	91
7.1.6	Elimination der PAK in der Versuchsanlage.....	92
7.1.7	Weitere Untersuchungen zur Klärung der Eliminationsursache der PAK.....	98
7.1.7.1	Schadstoffelimination durch den Abzug von Überschußschlamm.....	98
7.1.7.2	Schadstoffelimination durch Strippung.....	101
7.1.7.3	Schadstoffelimination durch Adsorption an Aktivkoks.....	104
7.1.8	Vergleich des Betriebs der Versuchsanlage mit unterschiedlichen Trägermaterialien.....	107
7.1.9	Vergleich verschiedener Trägermaterialien zur Immobilisierung von Mikroorganismen in Airlift-Schlaufenreaktoren.....	109
7.2	Ergebnisse mit Grundwasser von einem Gaswerksgelände.....	112

7.2.1	Inbetriebnahme der Versuchsanlage.....	112
7.2.2	Stationärer Betrieb der Versuchsanlage.....	113
7.2.3	Variation des Ozoneintrages in den Ozonreaktor.....	115
7.2.4	Variation der Verweilzeit.....	116
7.2.5	On-line Überwachung der Versuchsanlage durch die Messung der Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit.....	116
7.3	Ergebnisse mit synthetischem Abwasser mit methylierten und chlorierten Phenolen.....	119
7.3.1	Elimination der Phenole in der Versuchsanlage.....	119
7.3.2	Vergleich der Schadstoffelimination der Einzelstoffe mit Summenparametern (CSB, TOC).....	125
7.3.3	On-line Überwachung der Versuchsanlage durch die Messung der Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit.....	128
7.3.4	Begleitende Untersuchungen zum Abbau methylierter und chlorierter Phenole	130
7.3.5	Untersuchungen der Ozonierung von substituierten Phenolen mit anschließendem biologischen Abbau.....	133
8	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>135</b>

## 1 Einleitung

Seit dem Beginn der Industrialisierung Ende des 18. Jahrhunderts wuchs der Bedarf an Energie kontinuierlich. Während er anfangs noch durch regenerierbare Energien, Wasserkraft, Holz etc., gedeckt werden konnte, mußte schon bald auf fossile Energieträger, wie Kohle, Erdöl und Erdgas, zurückgegriffen werden. Dabei war Kohle der dominierende Energieträger und Rohstoff für die chemische Industrie. Der Beginn der Mineralölwirtschaft war das Jahr 1859, als Colonel Drake den ersten kommerziellen Ölbrunnen in Titusville, Pennsylvania, errichtete (**Quayle, 1979**). Das Rohöl wurde zunächst zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen und Telegraphenmasten verwendet, gewann aber zunehmend an Bedeutung als Treibstoff für Kraftfahrzeuge. Als Mitte des 20. Jahrhunderts die Ausbeutung der scheinbar unendlich großen Rohölvorkommen auf der arabischen Halbinsel begann, wurde Erdöl zum bedeutendsten Energieträger, Treibstoff und Rohstoff der chemischen Industrie. In der Gegenwart haben daneben noch Kernenergie und Erdgas noch eine Bedeutung, die regenerierbaren Energien hingegen sind bedeutungslos.

Beim Fördern, Transportieren, Verarbeiten und Verwenden fossiler Energieträger können diese, oder aus ihnen entstandene Stoffe, in die Umwelt gelangen. Welche verheerenden Auswirkungen sie dort zeigen können, wird uns immer wieder durch schwere Unfälle, z.B. die Havarie der "Exxon Valdez" vor der Küste Alaskas, 1989, oder durch absichtlich herbeigeführte Emissionen, wie im Golfkrieg 1991, vor Augen geführt. Weniger spektakulär, aber ungleich bedeutender, sind die vielen tausend kleinen Emissionen in den Boden, das Grundwasser und die Atmosphäre. Dabei werden die Auswirkungen auf die Umwelt häufig erst viele Jahre später sichtbar.

So ist auch unser Boden an zahlreichen Stellen durch unsachgemäße Ablagerung von Industrie-rückständen sowie als Folge von Schadensfällen so stark verschmutzt, daß eine Ausbreitung der Kontaminanten zu befürchten oder bereits eingetreten ist. In diesen Fällen muß der Boden gereinigt werden. Hierbei fallen Prozeßwässer an, die, wie das kontaminierte Grundwasser, aber auch industrielle und gewerbliche Abwässer, z.T. schwerabbaubare und toxische Stoffe enthalten, die daher vor der Einleitung in den Vorfluter oder die Kanalisation gereinigt werden müssen.

Die Rechtsgrundlage zur Einleitung von Abwässern stellt § 7a WHG (Wasserhaushaltsgesetz) dar. Eine Erlaubnis zum Einleiten in ein Gewässer darf von den Ländern nur erteilt werden, wenn die Schwellenwerte für die Konzentration und die Frachten unterschritten werden, oder die Abwasserreinigung dem allgemein anerkannten Stand der Technik genügt. Die Schwellenwerte und der Stand der Technik ist für eine Vielzahl von Gewerbe- und Industrieabwässern in der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Rahmen-AbwasserVwV) festgelegt (**WHG, 1991**). Auf kontaminierte Grundwässer und Prozeßwässer der Altlastensanierung wird in der Rahmen-AbwasserVwV nicht eingegangen. Lediglich im Anhang 49 wird für mineralöhlhaltiges Abwasser ein Grenzwert von 20 mg/l Kohlenwasserstoffe nach DIN 38 409 H-18 und im Anhang 51, Ablagerung von Siedlungsabfällen, u.a. ein Grenzwert für den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von 200 mg/l (DIN 38 409 H-41) und die Adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) von 0,5 mg/l (DIN 38 409 H-14) festgelegt. Die Länder haben sicherzustellen, daß die eingeleiteten Abwässer den Anforderungen genügen. Darüber hinaus haben die Länder dafür zu sorgen, daß kein Abwasser mit gefährlichen

Stoffen in öffentliche Abwasseranlagen geleitet wird. Um diesen Sachverhalt sicherzustellen, wurde in Berlin 1989 die Verordnung über die Genehmigung für das Einleiten gefährlicher Stoffe und Stoffgruppen in öffentliche Abwasseranlagen und ihre Überwachung (Indirekteinleiterverordnung) erlassen. In Tab. A1 sind die Schwellenwerte (Frachten und Konzentrationen) der Schadstoffe, die von der Indirekteinleiterverordnung erfaßt werden, dargestellt. Sofern die Schwellenwerte überschritten werden, ist eine Genehmigung für die Einleitung notwendig. Neben den leichtflüchtigen chlororganischen Verbindungen sind es vor allem Stoffe, die mit dem Summenparameter AOX erfaßbar sind und einige Schwermetalle. Dabei bleibt die Berliner Indirekteinleiterverordnung weit hinter dem zurück, was an Auflagen nach § 7a WHG möglich wäre. Es ist in der Zukunft mit einer Verschärfung der Richtlinien zu rechnen, die sich in der Ausweitung der Stoffe und Stoffgruppen und den einzuhaltenden Grenzwerten niederschlagen wird.

Prozeßwässer der Bodenwäsche und kontaminierte Grundwässer werden bisher noch mit physikalischen bzw. physiko-chemischen Verfahren wie Flotation, Strippung und Adsorption behandelt. Dabei fallen Schadstoffkonzentrate an, die als Sondermüll entsorgt werden müssen. So entstehen erhebliche Kosten, ohne daß von einer umfassenden Lösung dieses Umweltproblems gesprochen werden kann, zumal Abfall nach § 1a des Gesetzes über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz - AbfG) nach Maßgabe von Rechtsverordnungen zu vermeiden sind. Es besteht daher ein Interesse an der Entwicklung neuer reststoffarmer Behandlungsverfahren für die Abwässer der Altlastensanierung.

In der vorliegenden Arbeit werden zuerst Literaturergebnisse zum Metabolismus, zur Kinetik des Abbaus und zum Mechanismus der Substrataufnahme der untersuchten Substanzen dargestellt und diskutiert. Anschließend werden Ergebnisse aus der Literatur zur biologischen Behandlung von Abwässern mit problematischen Inhaltsstoffen und zur Oxidation von Abwasserinhaltsstoffen mit Ozon zusammengestellt. In Anschluß daran wird die Laborversuchsanlage und die eingesetzten Abwässer beschrieben und die Durchführung der Messungen und Auswertungen erläutert, sowie ein Konzept zur Ermittlung von Ertragskoeffizienten aus Elementarbilanzen, deren Kenntnis für die On-line-Prozeßüberwachung notwendig sind, präsentiert.

Den Hauptteil der Arbeit bilden die eigenen Ergebnisse der biologisch-chemischen Reinigung am Beispiel verschiedener Grundwässer. Dabei wurden drei Grundwässer eingesetzt:

1. Ein synthetisches Grundwasser, das durch Emulgieren des auf dem Pintsch-Gelände aufschwimmenden Öl's hergestellt wurde und reich an Alkanen und PAK war,
2. ein Grundwasser von einem Berliner Gaswerksgelände, das stark mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTX und PAK) kontaminiert war und
3. ein Modellwasser, das methylierte und chlorierte Phenole enthielt.

## 2 Biologischer Abbau von Kohlenwasserstoffen

Der Abbau von Roh- und Mineralölen in der Natur wird seit 1970 untersucht. Dabei interessierte zunächst die natürliche Selbstreinigungskapazität der Meere. Später untersuchte man, inwieweit kontaminierter Boden durch die Versorgung mit Sauerstoff und Nährsalzen durch biologische Stoffumwandlungsprozesse gereinigt werden konnte. Es wurde festgestellt, daß sich Roh- und Mineralöle aus verschiedenen Verbindungsklassen zusammensetzen (**Berwick, 1984**):

- gesättigte Kohlenwasserstoffe (GKW)
  - n-Alkane
  - verzweigte Alkane
  - cyclische Alkane
- ungesättigte Kohlenwasserstoffe
  - Olefine
  - aromatische Kohlenwasserstoffe
    - Benzol, Toluol, Xylol (BTX)
    - polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- heterocyclische Kohlenwasserstoffe
- Stoffe mit komplexer Struktur und hohen Siedepunkten (Asphalt)

Über 90 % des Rohöls besteht aus GKW, BTX und PAK (**Berwick, 1984**). Selbst bei schwerem Heizöl beträgt ihr Anteil noch ca. 70 % (**Zajic und Supplisson, 1972**). Im Folgenden wird über den Kenntnisstand des Abbaus der wichtigsten einzelnen Stoffgruppen und technischer Mischungen berichtet.

### 2.1 Biologischer Abbau von gesättigten Kohlenwasserstoffen

Der Abbau gesättigter Kohlenwasserstoffe ist vielfach untersucht worden. Dabei dienten Alkane einerseits als Modellsubstanzen für Roh- oder Mineralöle und andererseits wurden sie als Substrat zur Produktion von "Single Cell Protein" (SCP) untersucht. Tab. A2 gibt einen Überblick über die verwendeten Mikroorganismen. Dabei kommt zum Ausdruck, daß eine Vielzahl von Bakterien- und Hefegattungen in der Lage sind GKW abzubauen.

Viele Bakterienarten, vor allem die Pseudomonaden, können gesättigte Kohlenwasserstoffe vollständig abbauen. Nur bei wenigen Arten, z.B. *Acinetobacter calcoaceticus*, kommt es zur Ausscheidung von Metaboliten (**Schlegel, 1985**). Die meisten Hefen der Gattung *Candida* können gesättigte Kohlenwasserstoffe verwerten. Dabei wachsen sie mit recht großen Ertragskoeffizienten. Die meisten Untersuchungen mit der Gattung *Candida* hatten das Ziel, die Produktion von SCP zu optimieren. Prokaryonten werden hierfür selten verwendet, weil langwierige lebensmittelrechtliche Zulassungsverfahren gescheut werden (**Dellweg, 1987**). Sie werden bevorzugt zum vollständigen Abbau, mit dem Ziel der Schadstoffreduktion, eingesetzt.

### 2.1.1 Metabolismus des Alkanabbaus

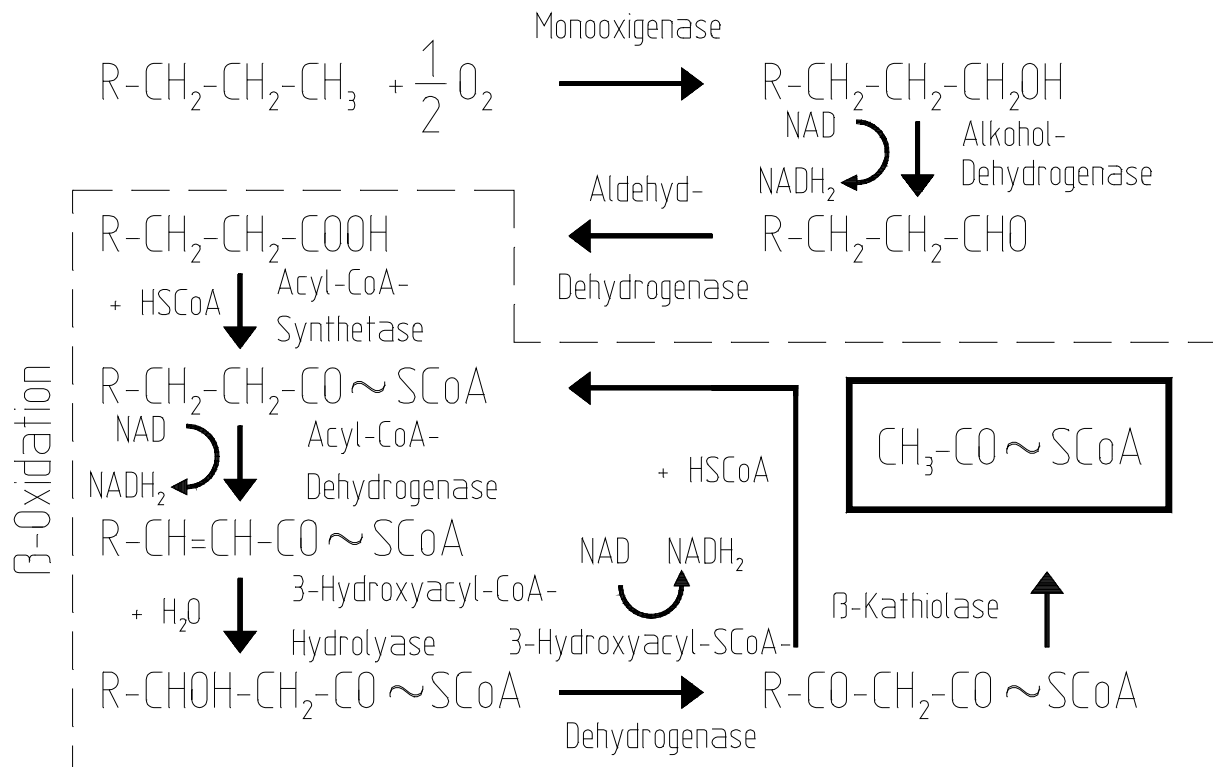


Abb. 1: Metabolismus des Abbaus von n-Alkanen (aus Schlegel, 1985)

Der Abbau von Alkanen ist an das Vorhandensein von elementarem Sauerstoff gebunden (Schlegel, 1985, Weide und Aurich, 1979). Swain et al., 1978, unternahmen den Versuch, n-Octan mit Nitrat als Elektronenakzeptor abzubauen. Sie stellten fest, daß Octan unter denitrifizierenden Bedingungen nicht als einzige C-Quelle abgebaut werden kann und daß zumindest Spuren von Sauerstoff vorhanden sein müssen, damit der Abbau gelingt.

Der Abbau wird durch eine Oxidation am terminalen Kohlenstoff mit elementarem Sauerstoff, katalysiert durch eine *Monooxygenase*, eingeleitet. Der so entstehende Alkohol wird mit Hilfe einer *Alkohol-Dehydrogenase* zu einem Aldehyd umgewandelt. Anschließend katalysiert eine *Aldehyd-Dehydrogenase* die Oxidation zu einer Fettsäure. Der Abbau der langkettigen Fettsäuren erfolgt dann durch  $\beta$ -Oxydation, d.h. es werden C<sub>2</sub>-Stücke in Form von Acetyl-CoA abgespalten. Das Acetyl-CoA kann dann direkt im Zitronensäurecyclus abgebaut werden. Der detaillierte Abbauweg ist in Abb. 1 dargestellt (Schlegel, 1985). Es ist leicht einzusehen, daß dieser Abbauweg nur bei n-Alkanen mit einer geraden Anzahl von C-Atomen zum vollständigen Abbau führt. Die Mikroorganismen müssen noch in der Lage sein, Propionyl-CoA in Succinyl-CoA umzuwandeln, um es so in den Zitronensäurezyklus zu schleusen (Weide und Aurich, 1979). Der primäre Angriff auf Alkane kann auch an einem sekundären C-Atom erfolgen. Die Fettsäuren werden dann über einen

sekundären Alkohol, ein Keton, ein  $\alpha$ -Hydroxyketon und ein Diketon gebildet. Die Spaltung erfolgt dann zwischen den benachbarten Ketogruppen zu zwei Fettsäuremolekülen (**Rehm und Reiff, 1981** und **Perry, 1979**). Dieser Weg wird aber nicht von Reinkulturen eingeschlagen, die auf n-Alkanen wachsen. Eine Anreicherung von Fettsäuren in der Biosuspension wurde von einigen Autor(inn)en beobachtet (**Nakahara et al., 1977, Prokop et al., 1972, Miall, 1979, Sobotka et al., 1974 und Schlegel, 1985**). **Schlegel, 1985**, berichtet auch über das Auftreten von Cetylpalmitat beim Abbau von n-Hexadecan mit *Acinetobacter calcoaceticus*, das durch Dimersisation von Palmitinsäure entsteht. **Zajic und Suppiss, 1972, Reddy et al., 1983 und Cameotra et al., 1983** berichten von der Entstehung hochkomplexer Polymere, denen eine Verbesserung der Emulgierbarkeit und Löslichkeit der Alkane zugesprochen wird (vgl. Kap. 2.1.2).

Verzweigte Alkane sind i.d.R. schwerer abbaubar als unverzweigte (**Atlas, 1981 und Someya, 1970**). Da die  $\beta$ -Oxydation nicht funktionieren kann, wenn ein Alkylrest an dem dritten C-Atom hängt. So müssen andere Abbauewege gegangen werden, z.B.  $\alpha$ -Oxidation, was wiederum zu neuen Produkten führt. Die meisten verzweigten Alkane sind aber abbaubar.

Der Abbau cyclischer Alkane ist gegenüber nichtcyclischen wesentlich erschwert, denn der oben beschriebene Abbaueweg, durch einen oxidativen Angriff an ein terminales C-Atom, kann nicht eingeschlagen werden. Einige Bakterien können Cycloalkane an einem sekundären C-Atom oxidieren. Als Endprodukt entsteht dann ein Cycloketon, das i.d.R. nicht von dem selben Mikroorganismus weiter abgebaut wird. Dieser Abbauschritt erfolgt ohne Wachstum. Er ist im stationären Betrieb nur mit einem Cosubstrat möglich. Das Cycloalkan kann von Mischkulturen gut abgebaut werden (**Perry, 1979**). Eine weitere Möglichkeit der Ringöffnung stellt die Umwandlung in eine aromatische Ringstruktur durch Dehydrierung dar. Die Ringöffnung bei Aromaten wird in Kap. 2.2 ausführlich beschrieben. Substituenten an den Cycloalkanen werden häufig zuerst entfernt (**Atlas, 1983**). In einem Mischsubstrat und mit einer Mischkultur sollte der Abbau von Cycloalkanen gelingen.

### 2.1.2 Die Bedeutung der Biotenside für den Abbau von Alkanen

Alkane, aber auch andere Stoffe, z.B. PAK, PCB, lösen sich sehr schlecht in Wasser. Da Mikroorganismen i.a. Substrat in gelöster Form aufnehmen, haben sie nur wenig Substrat zur Verfügung, das auch noch schnell verbraucht ist. Theoretisch gibt es drei Möglichkeiten für Mikroorganismen, dieses schwerlösliche Substrat aufzunehmen:

1. durch Lösung und Transport durch die wäßrige Phase, auch mit Hilfe von künstlichen und biogenen Lösungsvermittlern (Einflußgrößen: Henrykoeffizient, Auflösegeschwindigkeit, Charakteristik des Lösungsvermittlers),
2. durch direkten Kontakt der Mikroorganismen an der Phasengrenzfläche Substrat/Biomasse (Einflußgrößen: Phasengrenzfläche Substrat/Biomasse, Ad- und Desorptionseigenschaften der Biomasse am Substrat),
3. durch direkte Aufnahme von sehr kleinen Substratpartikeln, die durch Emulgierung gebildet und mit künstlichen- oder biogenen Emulgatoren stabilisiert sind, durch die Mikroorganismen

(Einflußgrößen: Partikelgröße, Charakteristik des Emulgators).

**Tab. 1:** Zusammenstellung von Biotensiden

Autor(in)	Jahr	Mikroorganismus	Biotensid
Guerra-Santos et al.	84	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Rhamnolipid
Berwick	84	<i>Pseudomonas</i>	festgestellt
Reddy et al.	83	<i>Pseudomonas</i>	Polymer
Cameotra et al.	83	<i>Pseudomonas</i>	substratspezifisches Polymer
Verlankar et al.	75	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	festgestellt
Zajic und Supplisson	72	Belebtschlamm	Biomasse
Cameotra et al.	83	<i>Endomycosis lipolytica</i>	substratspezifisches Polymer
Nakahara et al.	77	<i>Candida lipolytica</i>	Fettsäuren
Sobotka et al.	74	<i>Candida lipolytica</i>	Fettsäuren
Blanch und Fietscher	74	<i>Candida tropicalis</i>	extrazelluläres Biotensid
Blanch und Einsel	73	<i>Candida tropicalis</i>	extrazelluläres Biotensid
Prokop et al.	72	<i>Candida lipolytica</i>	Fettsäuren (C <sub>16</sub> )

Bei allen drei Möglichkeiten haben konvektiv- und diffusive Transportvorgänge sowie die Stoffeigenschaften und die Charakteristik der Mikroorganismen einen großen Einfluß auf den Abbau schwerlöslicher Stoffe.

In der Literatur werden unterschiedliche Mechanismen favorisiert. Einhellige Meinung ist aber, daß eine rein physikalische Lösung der GKW nicht zur Erklärung der großen Stoffumsätze herangezogen werden kann (**Nakahara et al., 1977, Blanch und Einsele, 1973 und Velankar et al., 1975**). Einige Autor(inn)en vertreten aber die Auffassung, daß die Mikroorganismen Stoffe synthetisieren, die als Emulgatoren wirken und dadurch die Bioverfügbarkeit und die Geschwindigkeit der Chemikalien mit der sie bioverfügbar gemacht werden so weit erhöhen, so daß dieser Mechanismus bestimmend für den Alkanabbau ist (**Cameotra et al., 1983, Reddy et al., 1983 und Watkinson, 1979**). Bei diesen Stoffen handelt es sich um Biotenside, die in Tab. 2 zusammengestellt sind. Dabei werden zwei Arten von Biotensiden gefunden, Metabolite (Fettsäuren, vgl. Kap. 2.1.1) und hochspezielle Polymere, die von den Mikroorganismen synthetisiert werden. Fettsäuren wirken in diesem Fall als Emulgator, wobei die Carboxylgruppe den hydrophilen und der i.d.R. lange Alkylrest den hydrophoben Teil darstellen. Es konnte auch von einigen Autor(inn)en gezeigt werden, daß die Umsatzgeschwindigkeiten des Alkanabbaus durch die Zugabe von künstlichen Emulgatoren gesteigert werden konnten (**Watkinson, 1979**,



**Cameotra et al., 1983, Humphrey und Erickson, 1972**). Vom Gegenteil wird auch berichtet (**Someya et al., 1970**). Viele Autor(inn)en vertreten aber die Auffassung, daß die Mikroorganismen kleine Öltröpfchen (Mikroemulsionen) direkt aufnehmen können (**Nakahara et al., 1977, Velankar et al., 1975, Yoshida und Yamane, 1974** und **Atlas, 1981**). Insofern ist es sehr wahrscheinlich, daß ein künstlicher Emulgator, wenn er nicht toxisch für die Mikroorganismen ist, den Alkanabbau beschleunigt. In neueren Arbeiten wird nur noch von Polymeren berichtet, die als Biotensid wirken.

**Cameotra et al., 1983** und **Reddy et al., 1983**, haben die Struktur einiger Biotenside untersucht. Dabei stellten sie fest, daß es sich um Lipopolysaccharide handelt, in deren Zuckerspektrum die Rhamnose eine große Rolle spielt. Schließt man das Polymer auf, findet man 34 % Protein, 16 % Kohlehydrate und 40 % Fette, mit einem substratspezifischen Fettsäurespektrum. Dieses Biotensid ist hitzeresistent und seine Wirkung wird im sauren pH-Bereich gehemmt, im basischen nicht. Ihre Wirkung kann durch die Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  vollständig gehemmt werden, was durch die Gabe von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) wieder aufgehoben werden kann. Dieses Biotensid führt zu einer Emulgierung und besteht aus zwei Komponenten (**Reddy et al., 1983**). Er eignet sich besser für langkettige, verzweigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe als für kurzkettige, unverzweigte oder aliphatische. **Cameotra et al., 1983** beobachteten in einem Batchversuch beim Abbau von Tetracosan ( $n\text{-C}_{24}$ ) mit *Pseudomonas sp.*, daß zuerst ein Polymer, das die Löslichkeit erhöht und dem Substrattransport in die Zelle dient, auf Kosten des Wachstums gebildet wird.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Zellen der Hefe *Candida lipolytica*, die auf Alkan wuchs, zeigen, daß die Kohlenwasserstoffe an der Zelloberfläche adsorbieren, die Zellwand durchdringen und sich an der Cytoplasmamembran anreichern (**Munk et al., 1969**). Dabei ist der Mechanismus des Transportes des Alkans durch die Zellwand noch unklar. Der Gehalt der Zelle an Lipid ist bestimmend für die Menge an GKW, die in die Zelle eindringen. Dabei unterscheiden die Mikroorganismen nicht zwischen abbaubaren und nicht abbaubaren Kohlenwasserstoffen. So ist es auch nicht verwunderlich, daß *Candida lipolytica*, die auf Alkan wächst, mehr Fettvakuolen, mehr Mitochondrien und Ribosomen enthält, eine wellige Cytoplasmamembran besitzt und weniger Glukogen speichert als die, die auf Glukose wächst. Die Zellwand von Bakterien kann ebenfalls von Alkanen durchdrungen werden. So zeigen **Finnerty und Singer, 1983**, elektronenmikroskopische Aufnahmen von einer *Arthrobacter sp.*, die auf Hexadecan wuchs und große Mengen dieses Paraffins gespeichert hat.

Beim Abbau der Alkane durch direkten Kontakt mit der Biomasse können Biotenside eine große Rolle spielen. Sie beeinflussen die Ad- und Desorptionseigenschaften der Organismen an den Öltröpfchen und den Transport in die Zelle. Von Autor(inn)en, die diesem Substrataufnahmemechanismus die dominierende Bedeutung zusprechen, **Verkooyen und Rietema, 1980a** und **Berwick, 1984**, wurden keine Untersuchungen zum Vorhandensein von Biotensiden durchgeführt.

### 2.1.3 Kinetik des Abbaus von Alkanen

Die Substrate, die von Mikroorganismen direkt verwertet werden können, liegen normalerweise als wäßrige Lösung vor. Die Abbaugeschwindigkeit hängt dann u.a. von ihrer Konzentration ab. Alkane mit mehr als zehn C-Atomen, aber auch andere organische Verbindungen wie z.B. PAK, lösen sich nur sehr schlecht in Wasser. Neben der sehr kleinen Sättigungskonzentration ist auch die Geschwindigkeit, mit der sie in Lösung gehen, gering. Unter diesen Voraussetzungen würde man kleine Wachstumsgeschwindigkeiten erwarten. Berichtet wird aber von recht hohen Substratabbaugeschwindigkeiten beim Abbau von Alkanen. Tab. A3 gibt einen Überblick von den erzielten Abbaugeschwindigkeiten bzw. Wachstumsgeschwindigkeiten. Im oberen Teil der Tabelle sind die Ergebnisse mit Bakterien, im unteren Teil die Ergebnisse mit Hefen dargestellt. Die meisten Untersuchungen wurden mit n-Alkanen durchgeführt. Dabei hing die maximal erzielte Abbaugeschwindigkeit von der Reaktionsführung und der Substratkonzentration im Reaktor ab. Beim möglichst vollständigen Schadstoffabbau mit dem Belebtschlammverfahren erzielte **Mattei, 1986**, eine maximale Substratabbaugeschwindigkeit von 1060 mg/lh mit Rohöl als Substrat. **Humphry und Erickson, 1972**, erzielten in einem Batchreaktor eine maximale Bakterienwachstumsgeschwindigkeit von 740 mg/lh TS mit Dodecan als Substrat. Da der Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat,  $Y_{B/S}$ , nach Literaturangaben zwischen 0,9 und 1,1 g oTS/g Alkan liegt, sind die Substratabbau- und Biomassebildungsgeschwindigkeit direkt vergleichbar. **Brinkmann und Kühn, 1968**, erreichten mit einem Scheibentauchkörperreaktor eine Substratabbaugeschwindigkeit von 234 mg/lh Normalbenzin, bei einer Zulaufkonzentration von 253,1 mg/l und einem Abbaugrad von 99%. Mit Dieselöl betrug die Substratabbaugeschwindigkeit, bei 54 mg/l Zulaufkonzentration und einem Abbaugrad von 99%, nur noch 49 mg/lh. Deutliche Einbußen bezüglich des Abbaugrades, 82%, traten erst bei Verwendung von mittlerem Maschinenöl auf. Strippverluste wurden nicht berücksichtigt, worauf u.U. die hohe Abbaugeschwindigkeit beim Normalbenzin zurückzuführen ist. Pristan konnte von **Reddy et al., 1983**, mit 170 mg/lh abgebaut werden. **Verlankar et al., 1975**, ermittelten für *Pseudomonas aeruginosa*, auf n-Hexadecan wachsend, eine maximale Wachstumsrate von 0,32 h<sup>-1</sup>.

Bei den Versuchen, Alkane mit Hefen abzubauen, stand die Biomasseproduktion im Vordergrund. So erreichten **Sobotka et al., 1974**, und **Johnsen, 1964**, Substratabbaugeschwindigkeiten von über 3000 mg/lh, wobei dieser Wert aus der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit abgeschätzt wurde. Mehrere Autor(inn)en erzielten Substratabbaugeschwindigkeiten zwischen 500 und 1000 mg/lh mit n-Hexadecan als Substrat. **Yoshida und Yamane, 1974**, ermittelten die maximale Wachstumsrate von *Candida tropicalis* auf n-Hexadecan mit 0,33 h<sup>-1</sup> im Chemostaten.

Einige Autor(inn)en versuchten, ihre Ergebnisse durch einen formalkinetischen Ansatz abzubilden. Da keine Substratüberschußhemmung beobachtet wurde, findet der Ansatz nach **Monod, 1949**, für die Biomassebildungsrate

$$\mu = \mu_{\max} \frac{c_S}{K_S + c_S} \quad (1)$$

mit  $\mu_{\max}$  als maximale Biomassebildungsgeschwindigkeit,

$c_S$  als Substratkonzentration und

$K_S$  als Sättigungskoeffizient bezüglich des Substrates,

oft Verwendung. Eine Schwierigkeit, die immer wieder auftrat, war die Messung der Substratkonzentration. Das Substrat liegt in drei Fraktionen vor, der gelösten, der emulgierten bioverfügbaren und der ungelösten (im ungelösten Anteil ist auch der emulgierte Anteil enthalten, der nicht direkt bioverfügbar ist). Da die Konzentration der gelösten Alkane sehr klein ist, spielt sie keine Rolle bei der Abbaukinetik. Die Autor(inn)en, die die Monodkinetik heranziehen, verwenden die Konzentration der Alkane, die als Mikroemulsion vorliegt. Die Abtrennung der ungelösten Alkane erfolgt unterschiedlich, meist durch Filtration (0,45  $\mu\text{m}$ ). Entscheidend für diese Konzentration ist neben der Biokinetik die Nachlieferung von direkt verwertbarem Substrat aus der ungelösten Phase. So ist es auch nicht verwunderlich, daß **Watkinson, 1979** und **Somey et al, 1970**, eine Abhängigkeit des Sättigungskoeffizienten bezüglich des Substrates von der Rührerdrehzahl feststellten. Bei zu kleinen Rührerdrehzahlen wirkt die Nachlieferung von Substrat durch Mikroemulsionsbildung limitierend auf den Prozeß. Erst ab einem bestimmten Grenzenergieeintrag ist die Biokinetik geschwindigkeitsbestimmend. **Blanch und Einsele, 1973**, stellen den Verlauf der Substrat- und der Biomassekonzentration für einen Batchversuch dar. Ihre Meßwerte sind in Abb. 1 dargestellt. Zum Rühren verwendeten sie einen Turbinenrührer, um Limitierungen durch Transportvorgänge zu reduzieren.

Um den Verlauf der Meßwerten von **Blanch und Einsele, 1973** modellhaft beschreiben zu können, müssen Bilanzen für die Biomasse

$$\frac{dc_B}{dt} = \left( \mu_{\max} \frac{c_S}{(K_S + c_S)} - k_d \right) c_B \quad (2)$$

mit  $c_B$  als Konzentration der Biomasse,

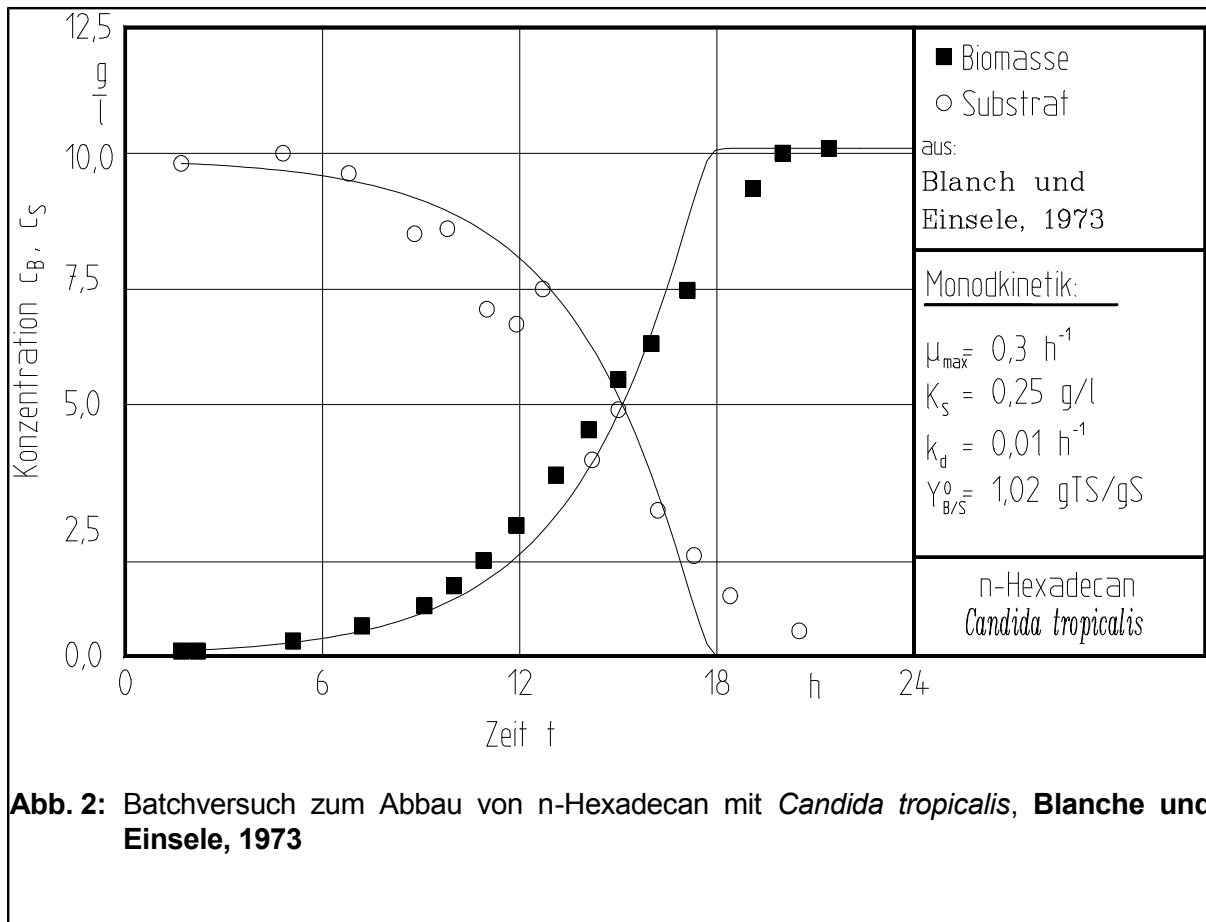
$k_d$  als Zerfallskoeffizient der Biomasse und

$c_S$  als Substratkonzentration

und für das Substrat

$$\frac{dc_S}{dt} = - \frac{\mu_{\max}}{Y_{B/S}^0} \frac{c_S}{(K_S + c_S)} c_B \quad (3)$$

mit  $Y_{B/S}^0$  als wahrer Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat für das Biomassewachstum



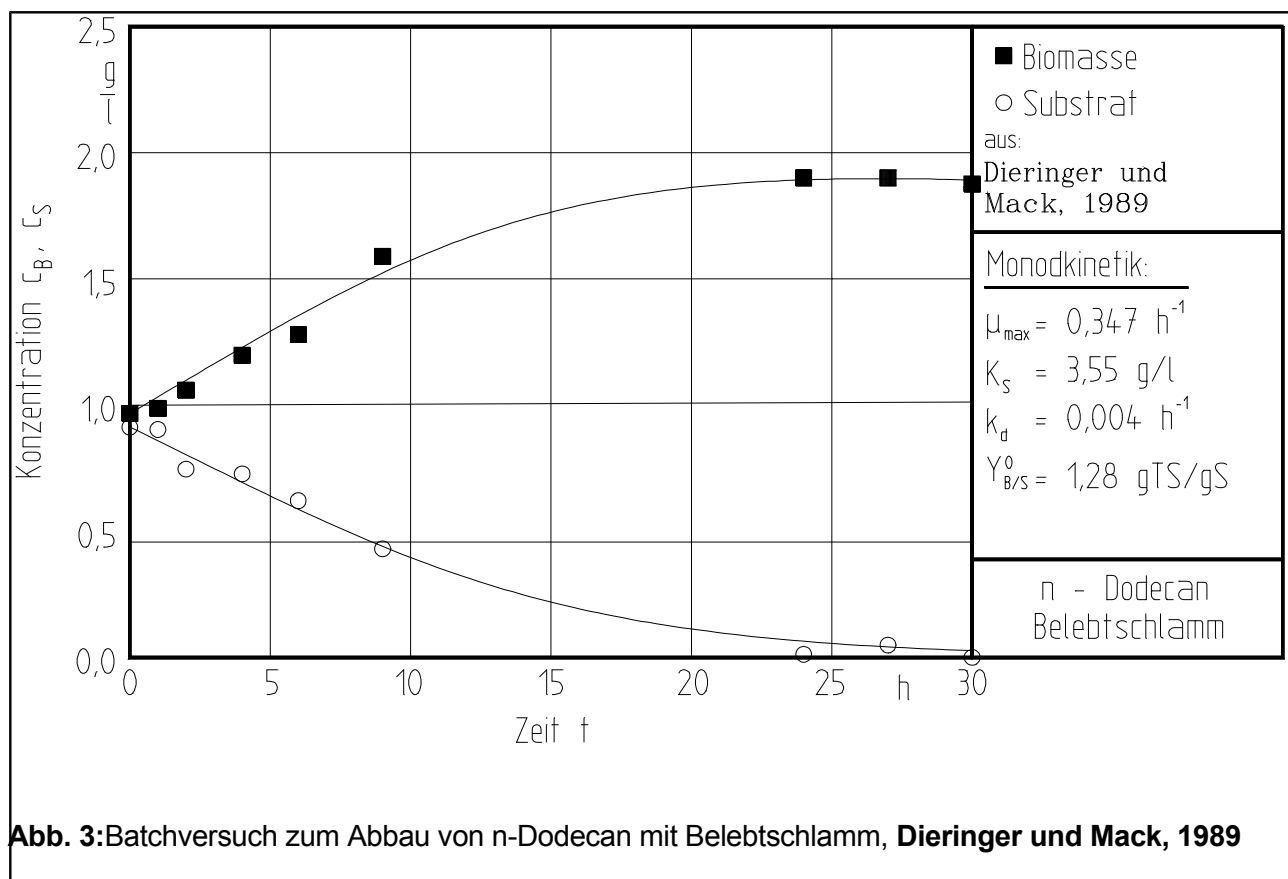
aufgestellt und mit den entsprechenden Anfangsbedingungen gelöst werden. Werden die Literaturwerte zur Modellierung eines Batchversuches zum Abbau von n-Hexadecan mit der Hefe *Candida tropicalis* von **Blanch und Einsele, 1973**, verwendet, ergibt sich ein Verlauf, der in **Abb. 2** dargestellt ist. Die bei dieser Rechnung verwendete maximale Wachstumsrate  $\mu_{\max}$  von  $0,3 \text{ h}^{-1}$  ist auch von anderen Autor(inn)en, **Yoshida und Yamane, 1974**, mit dem selben Substrat und Organismus ermittelt worden. Sie setzten im Gegensatz zu **Blanch und Einsele, 1973**, aber Emulgator (Tween 80, Glycocholsäure und Lecithin, 3%) und Hefeextrakt als Cosubstrat und N-Quelle (20 %) ein. Der Sättigungskoeffizient bezüglich des Substrates ist von **Blanch und Einsele, 1973**, nicht angegeben worden. Eine Meßwertanpassung liefert für ihn einen Wert von  $K_S = 0,25 \text{ g/l}$ , der in der Größenordnung mit dem Wert, den **Yoshida und Yamane, 1974**, ermittelten, übereinstimmt. **Blanch und Einsele, 1973**, verwenden zur Beschreibung der biochemischen Stoffumwandlungsprozesse keinen Zerfallskoeffizienten. Der scheinbare Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat kann direkt aus den Meßwerten berechnet werden:

$$Y_{B/S} = \frac{c_B - c_{B0}}{c_{S0} - c_S} = 1,02 \frac{\text{g TS}}{\text{g n- C}_{16}}. \quad (4)$$

mit  $c_{B0}$  als Startkonzentration der Biomasse und  
 $c_{S0}$  als Startkonzentration des Substrates.

**Yoshida und Yamane, 1974**, verwandten für ihre Untersuchungen einen Chemostaten und berücksichtigten den Erhaltungsstoffwechsel. Daher ermittelten sie einen relativ hohen Ertragskoeffizienten Biomasse/Substrat  $Y_{B/S}^0$  von 1,21 gTS/gn-C<sub>16</sub>.

Die Anpassung der Meßwerte mit dem unstrukturierten Ansatz nach Monod liefert keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da die Tendenz des Verlaufes der Meßpunkte nicht exakt erfaßt wird. **Blanch und Einsele, 1973**, berichten auch von anderen Versuchen, in denen das Biomassewachstum erst nach einer längeren linearen Wachstumsphase in die exponentielle Wachstumsphase übergeht. Dieses Phänomen kann durch den unstrukturierten Ansatz von Monod nicht beschrieben werden. Für kleine Substratkonzentrationen folgt das Monodmodell auch nicht den gemessenen Werten. Das verbessert sich auch nicht wesentlich, wenn alle vier Koeffizienten des Monodmodells optimal angepaßt werden.



Ein Batchversuch zum Abbau von emulgiertem n-Dodecan mit adaptiertem Belebtschlamm wurde von **Dieringer und Mack, 1989**, durchgeführt. Ihre Meßwerte sind in **Abb. 3** dargestellt, wobei die Ausgleichskurven durch Modellbildung und Parameteroptimierung gewonnen wurden. Bedauerlicherweise geben **Dieringer und Mack, 1989**, keine Meßwerte zwischen 9 und 24 Stunden an, so daß eine Approximation ihrer Größe sehr fraglich ist, da alle Meßwerte der Dodecankonzentration am Ende der Untersuchungszeit sehr klein sind. Bei der Verwendung einer Mischpopulation und

zusätzlich Emulgator bei Abbau von Dodecan ergeben sich ähnliche kinetische Koeffizienten wie beim Abbau von Hexadecan mit *Candida tropicalis* ohne Emulgator. Nur der Sättigungskoeffizient bezüglich des Substrates weicht stark ab. Möglicherweise liegt das an einer nicht vollständig aktiven Biomasse beim Einsatz von Mischkulturen.

Bei der Verwendung des vorgestellten Modells haben Prozeßgrößen einen Einfluß auf die Koeffizienten. Es wäre ein großer Fortschritt, wenn das Modell so erweitert werden könnte, daß sämtliche Prozeßkenngrößen mit erfaßt werden. Von ganz entscheidender Bedeutung für die Geschwindigkeit des Alkanabbaus ist die Tropfengröße, unabhängig vom Mechanismus des Abbaus. **Blanch und Einsele, 1973, Watkinson, 1979, Verlankar et al., 1975 und Humphrey und Erickson, 1972** stellen einen Einfluß der Rührerdrehzahl auf den Alkanabbau fest. **Charkravarty et al., 1975** erweitert das Modell um den Stofftransport von den Tropfen in die kontinuierliche Phase folgendermaßen:

$$\frac{dc_{S,v}}{dt} = - \frac{\mu_{\max}}{Y_{B/S}^0} \frac{c_{S,v}}{(K_S + c_{S,v})} c_{B,a} + k_L A (c_S^* - c_{S,v}) \quad (5)$$

mit  $c_{S,v}$  als emulgierte bioverfügbare Substratkonzentration,

$k_L$  als flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient

(wird als geschwindigkeitsbestimmend angesehen),

$A$  als Tropfenoberfläche und

$c_S^*$  als Sättigungskonzentration (gelöst und emulgiert bioverfügbar) an der Phasengrenzfläche GKW/Wasser.

Die Tropfengröße hängt wieder von vielen Größen ab, auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden soll. Zu ihrer Bestimmung verwenden **Charkravarty et al., 1975** Ansätze aus der Literatur. Ausgehend von dem Zusammenhang zwischen Sauterdurchmesser,

$$d_{PS} = \frac{\sum_i d_{Pi}^3}{\sum_i d_{Pi}^2} \quad (6)$$

mit  $d_P$  als Tropfendurchmesser,

der dem Durchmesser entspricht, bei dem das Volumen/Oberflächenverhältnis dieser Emulsion dem einer Kugel dieses Durchmessers entspricht, und der Weberzahl ( $We$ )

$$We = \frac{n^2 d_R^3 \rho}{\sigma} \quad (7)$$

mit  $\rho$  als Dichte der kontinuierlichen Phase,

$d_R$  als Rührerdurchmesser,

$n$  als Rührerdrehzahl und

$\sigma$  als Oberflächenspannung disperse Phase/kontinuierliche Phase,

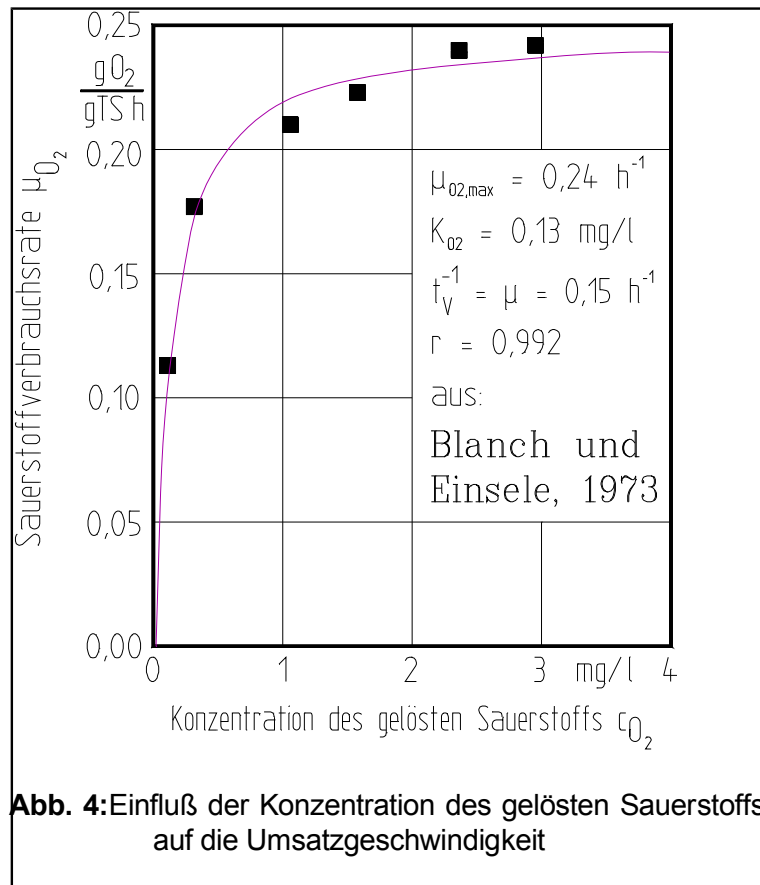
bestimmt **Chakravarty et al., 1975** die Tropfenoberfläche. Während des Abbaus verändern sich die Oberflächenspannung, die ungelöste Substratmenge und die Sättigungskonzentration an der Phasengrenzfläche. Die Sättigungskonzentration  $c_S^*$  ist in diesem Fall abhängig von der Biomassekonzentration. Das liegt daran, daß die Autor(inn)en davon ausgehen, daß die Mikroorganismen Metabolite bilden, die die Bioverfügbarkeit erhöhen. Für die Biokinetik findet der formalkinetische Ansatz nach Monod Verwendung. Die 14 Koeffizienten, die in diesem Modell Anwendung finden, sind der Literatur entnommen oder selten geschätzt worden. Mit diesem sehr komplizierten Modell kann der Verlauf der Biomassekonzentration bei verschiedenen Energieeinträgen für Batchversuche unterschiedlicher Autor(inn)en gut modelliert werden. Leider wurden keine Angaben über die Güte der Beschreibung für die Substratkonzentration gemacht.

Für den Abbau der Öltröpfchen durch direkten Kontakt mit den Mikroorganismen entwickelten **Verkooyen und Rietmema, 1980a**, ein Modell. Dabei gehen sie davon aus, daß die Organismen an den Partikeln ad- und desorbieren. Diesen Vorgang beschreiben sie mit einem stochastischen Modell. Beim Wachstum gehen sie davon aus, daß die adsorbierten Mikroorganismen nur wachsen, wenn sie auf der dispersen Phase sitzen. Dann wachsen sie mit maximaler Geschwindigkeit, sofern noch Substrat vorhanden ist. Besteht das Substrat nur aus einer Komponente, kann der Abbau gut beschrieben werden. Liegen aber mehrere Komponenten vor oder befindet sich das Substrat in einer nicht abbaubaren dispersen Phase, muß das Modell erweitert werden. In diesem Fall schwankt die Substratkonzentration von Tröpfchen zu Tröpfchen, wenn die Koaleszenz- und Tropfenzerschlaggeschwindigkeit nicht groß genug sind. Das ist für kleine Tröpfchen i.d.R. immer der Fall. Deshalb verwenden sie dann ein segregiertes, stochastisches Modell, das die Vorgänge an jedem Tropfen beschreibt. Bedauerlicherweise fehlte es ihnen an Rechnerleistung, um umfangreiche Berechnungen zur Anpassung von Meßwerten mit diesem Ansatz durchzuführen. So beschränkten sie sich im wesentlichen auf Simulationen (**Verkooyen und Rietema, 1980b**).

Molekular gelöster Sauerstoff ist unerläßlich für den Abbau von Alkanen. Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Umsatzgeschwindigkeit ist von **Blanch und Einsele, 1973**, untersucht worden. Ihre Meßergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt, wobei auf der Abszisse die Konzentration des gelösten Sauerstoffs und auf der Ordinate die Sauerstoffverbrauchsrate aufgetragen sind. Diese Versuche sind in einem Chemostaten bei einer Verdünnungsrate, respektive Wachstumsrate, von  $0,15 \text{ h}^{-1}$  und bei einem großen Energieeintrag durchgeführt worden. Der hohe Energieeintrag war nötig, um Flokenbildung und somit eine mögliche Sauerstofflimitierung in ihnen zu verhindern. Es ist zu erkennen, daß die Sauerstoffverbrauchsrate bei einer Konzentration von  $1 \text{ mg/l}$  Sauerstoff bereits 85 % der bei dieser Verdünnungsrate maximal möglichen Sauerstoffverbrauchsrate erreicht. Als Sättigungskoeffizient bezüglich des Sauerstoffs erhält man  $0,13 \text{ mg/l}$ ,

wenn ein Ansatz nach Monod verwendet wird. Dieser Wert liegt in einem Bereich, den andere Autor(inn)en auch für organoheterotrophe Mikroorganismen angeben (**Putnaerglis, 1986**). Die maximal erzielte Sauerstoffverbrauchsrate  $\mu/Y_{B/O_2}$  betrug unter diesen Bedingungen 0,25 g O<sub>2</sub> / g TS h. Daraus ergibt sich  $Y_{B/O_2} = 0,6$  g TS / g O<sub>2</sub>. Dieser Wert liegt über dem von **Sobotka et al., 1974**, ermittelten von  $Y_{B/O_2} = 0,48$  g TS / g O<sub>2</sub> im Batchreaktor mit *Candida lipolytica* und n-Alkanen (n-C<sub>11</sub> - n-C<sub>18</sub>) als Substrat.

Da die alkanabbauenden Hefen zu intensiver Flockenbildung neigen, **Blanch und Einsele, 1973**, ist eine ausreichende Sauerstoffversorgung in den Flocken nicht immer gewährleistet. Um hohe Stoffumsätze beim Abbau von Alkanen zu erreichen, ist für einen ausreichenden Energieeintrag in den Reaktor zu sorgen, um die Biomasseflocken klein zu halten und für gute Stoffaustauschbedingungen zu sorgen.



## 2.2 Biologischer Abbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Verbindungen, die aromatische Ringe enthalten, sind in der Umwelt weit verbreitet. Sie sind natürlichen Ursprungs (z.B. Lignin), sind in fossilen Brennstoffen enthalten, entstehen bei unvollständiger Verbrennung organischen Materials und werden von der Chemischen Industrie synthetisiert. Benzol und alkylsubstituierte Benzole dienen dann als Ausgangsstoff zur Produktion vieler Chemikalien, deren Anwendungsspektrum alle erdenklichen Bereiche tangiert.



Bei der thermischen oder chemischen Nutzung organischer Materialien oder Abfallstoffe entstehen ungewollte Nebenprodukte, die z.T. eine unglaublich hohe mutagene oder toxische Potenz besitzen (Benz(a)pyren, Tetrachlordibenzodioxine (TCDD) bzw. -furane (TCDF)).

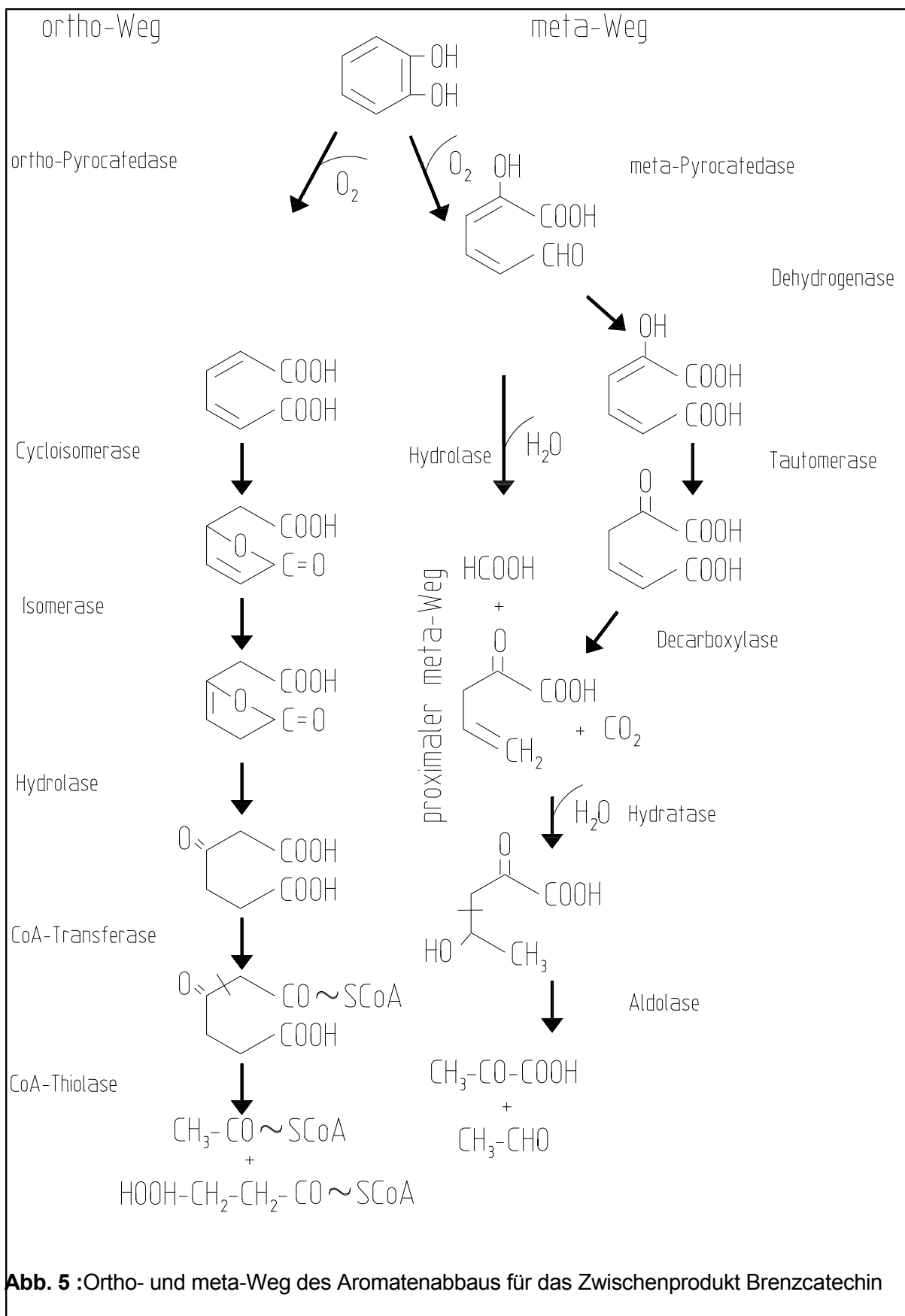
In dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit BTX-Aromaten, PAK und substituierten Phenolen durchgeführt. Der Abbau aromatischer Verbindungen erfolgt über die Schlüsselverbindungen Brenzcatechin, Procatechuat (**Schlegel, 1985** und **Gottschalk, 1988**) und 2,5 Dihydroxybenzoesäure (**Gibson, 1968**, **Bollag, 1974** und **Leisinger und Brunner, 1986**). An Brenzcatechin und Procatechuat erfolgt dann die Ringöffnung in ortho- oder seltener in meta-Stellung zu den Hydroxygruppen. In Abb. 2 ist am Beispiel des Brenzcatechins der ortho- dem meta-Weg gegenübergestellt. Die ortho-Pyrocatedase spaltet den Ring des Brenzcatechins mit Hilfe von elementarem Sauerstoff zwischen den benachbarten Hydroxylgruppen. Die Spaltung des Ringes in meta-Stellung erfolgt neben einer Hydroxylgruppe durch eine Dioxygenase (meta-Pyrocatedase). Eine detaillierte Beschreibung der beiden Abbauwege befindet sich bei **Dellweg, 1987**, **Gottschalk, 1988** und **Fischer, 1989**. Der Abbau von Procatechuat erfolgt sehr ähnlich. Während des Abbaus wird die Carboxylgruppe durch eine Decarboxylase abgespalten (**Schlegel, 1985** und **Gottschalk, 1988**).

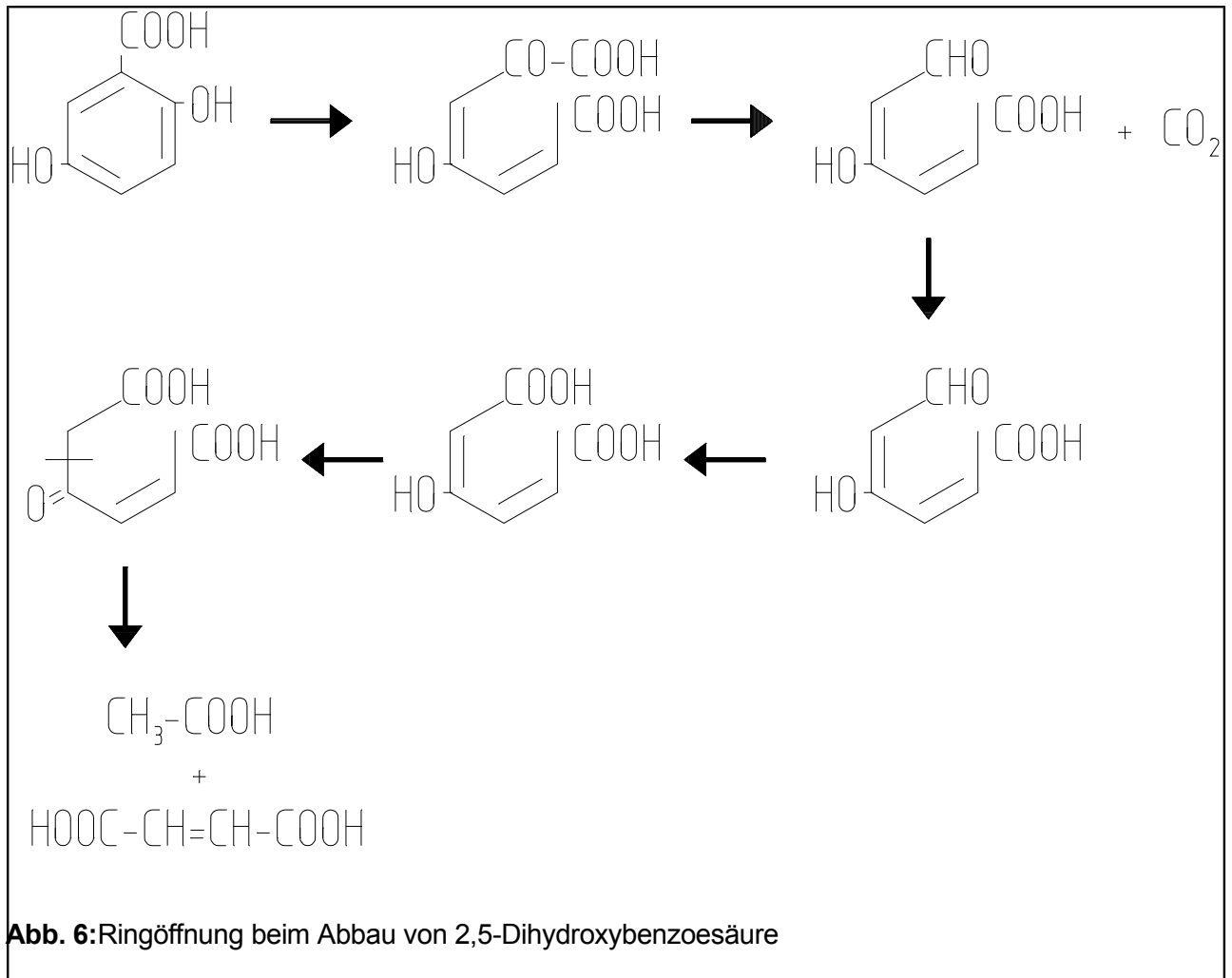
Anders verhält es sich bei der 2,5 Dihydroxybenzoesäure. Hier erfolgt die Ringspaltung zwischen der Hydroxyl- und Carboxylgruppe (vgl. Abb. 6), **Bollag, 1974** und **Leisinger und Brunner, 1986**. Die genauen Abbauwege sind sehr von den Organismen und den Substituenten abhängig. Allgemeingültige Regeln können nicht aufgestellt werden. Zu beachten ist weiterhin, daß Dead-end Produkte beim Abbau entstehen können. **Knackmuss, 1979**, konnte zeigen, daß beim Abbau von 4-Chlorbrenzcatechin via meta-Weg mit einem *Pseudomonas sp.* 5-Chlor-2-hydroxymusconsäure--semialdehyd als toxisches Dead-end- Produkt entsteht, während es via ortho-Weg zu einer schnellen und vollständigen Mineralisierung kommt. Über Probleme beim Abbau komplexer Aromatengemische berichten auch **Taeger et al., 1988**. So wird Methylbenzoat über den meta-Weg viel schneller abgebaut, als über den ortho-Weg, da die Mikroorganismen, die Methylbenzoat verwerten, via ortho-Weg viel langsamer wachsen. Allerdings wird dadurch auch der meta-Weg beim Abbau von Chlorbenzoaten induziert, der zu Dead-end-Produkten führt.

### 2.2.1 Biologischer Abbau von alkylierten Benzolen (BTX)

Benzol und alkylsubstituierte Benzole sind die mengenmäßig bedeutensten Aromaten, die durch menschliches Handeln in Verkehr gebracht werden. Sie werden durch das Aromatisieren von Erdölfraktionen (Reforming) hergestellt (**Ullmanns, 1958**). Sie erhöhen die Klopfestigkeit von Treibstoffen und sind aus diesem Grund in ihnen in großen Mengen enthalten. Wegen der großen Cancerogenität des Benzols wird es, soweit möglich, durch Toluol und die Xylole ersetzt. Die Hauptemission der BTX-Aromaten in die Umwelt erfolgt durch den Kfz-Verkehr. In höheren Konzentrationen gelangen sie durch Leckagen und beim Verteilen von Kraftstoffen in den Boden und das Grundwasser. Sie sind biologisch abbaubar, lösen sich recht gut in Wasser und sind leicht flüchtig. Die wichtigsten Stoffdaten sind in Tab. 2 dargestellt. Daneben können sie die Löslichkeit von schwerlöslichen Verbindungen (z.B. PAK) in Wasser deutlich erhöhen.

Der Unterschied im Metabolismus des Aromatenabbaus durch Prokaryonten und Eukaryonten wird im folgenden am Beispiel des Benzols dargestellt. Während die Eukaryonten den aromatischen Ring mit einer Monooxygenase angreifen und ihn über ein Epoxid in ein trans-Dihydrodiol hydrolysieren, verwenden die Prokaryonten eine Dioxygenase, was zu einem cis-Dihydrodiol führt (**Gibson, 1968** und **Cerniglia, 1984**). Das Epoxid, das sich z.T. auch abiotisch zu einem Phenol (vgl. Kap. 2.2.3) stabilisieren kann, stellt im menschlichen Organismus eine große Gefahr dar, da es mit der DNA reagieren und so u.a. Krebs auslösen kann. Die so entstandenen Dihydrodiole werden durch Dehydrogenasen in ein Brenzcatechin umgesetzt (vgl. Abb. 7).





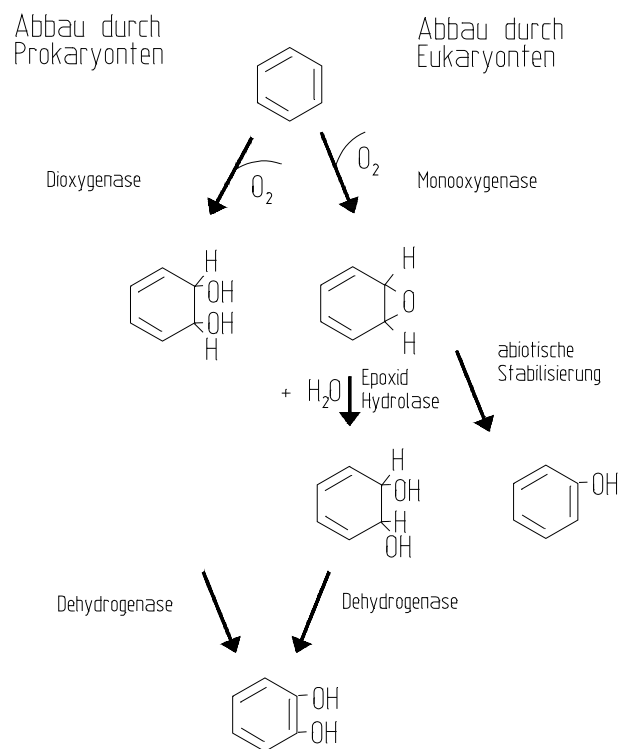
Beim Abbau methylierter Benzole gibt es verschiedene Möglichkeiten des Metabolismus. Häufig erfolgt der mikrobielle Angriff an dem Substituenten und führt zu einer Carboxylgruppe. Bei mehrfach methylierten Benzolen kommt es dann zu einer Decarboxylierung, so daß eine schrittweise Umsetzung zum Procatechuat erfolgt. Benzoesäure kann sowohl zu Brenzcatechin (**Schlegel, 1985**), als auch zu Procatechuat (**Gottschalk, 1988**) umgewandelt werden. Ein anderer Abbauweg für methylsubstituierte Catechole wird von **Müller, 1988**,

**Zylstra et al., 1988, Gibson, 1975** und **Dorn und Knackmuss, 1978** beschrieben. Auch eine Decarboxylierung von einer Methylgruppe beim Abbau von p- und m-Xylol über ein Methylcatechol wurde beobachtet (**Davey und Gibson, 1974**). Die Ringspaltung an methylsubstituierten

**Tab. 2:** Stoffdaten der BTX-Aromaten aus **Rippen, 1990**

Eigenschaft	Einheit	Benzol	Toluol	m-Xylol	o-Xylol	p-Xylol
Löslichkeit 25°C	g/l	1,77	0,53	0,16	0,19	0,18
H (25°C)	c <sub>g</sub> /c <sub>f</sub>	0,23	0,27	0,26	0,22	0,26
Dampfdr. 25°C	Pa	12700	3850	1100	890	1180
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	879	866	860	876	857
log P <sub>ow</sub>	-	2,1	2,62	3,18	3,09	3,15
cancerogen		ja	nein	nein	nein	nein

Brenzcatechinen scheint ohne Probleme bei ähnlich großen Geschwindigkeiten abzulaufen, wie beim Abbau unsubstituierter Brenzcatechine. **Dorn und Knackmuss, 1978**, ermittelten die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten und die Sättigungskoeffizienten bezüglich des Substrates und des Sauerstoffs von zwei Pyrocatehasen für Brenzcatechin, 3- und 4-Methylbrenzcatechin. Dabei stellten sie keine extremen Unterschiede in der Geschwindigkeit der Ringspaltung und in den Sättigungskoeffizienten fest, woraus gefolgert werden kann, daß Methylsubstituenten den Abbau von Brenzcatechin nicht behindern. Die beiden untersuchten Enzyme katalysieren die ortho-Spaltung und benötigen recht hohe Sauerstoffkonzentrationen. **Zylstra et al., 1988**, beschreiben den Metabolismus von Toluol via 3-Methylbrenzcatechol über den meta-Weg. Schwierigkeiten beim Abbau von Methylbrenzcatechin werden nicht beobachtet. Längere Alkylreste werden durch Oxidation des terminalen C-Atoms und anschließende  $\beta$ -Oxidation verkürzt. **Smith und Ratledge, 1989**, berichten aber auch hier von einer Ringspaltung, ohne daß die Seitenketten angegriffen werden. Die Ringspaltung erfolgt über den meta-Weg, in dessen Verlauf die Alkylgruppe hydrolytisch ausgeschleust wird.



**Abb. 7:** Unterschiede im Benzolabbau zwischen Prokaryonten und Eukaryonten

Früher wurde ausschließlich über den aeroben Abbau der Aromaten berichtet. In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, daß die BTX-Aromaten z.T. auch anaerob abgebaut werden können. **Vogel und Grbi\_-Gali\_, 1986** und **Grbi\_-Gali\_ und Vogel, 1987**, konnten zeigen, daß Benzol und Toluol unter methanogenen Bedingungen abbaubar sind. Alkylsubstituierte Benzole können auch unter denitrifizierenden Bedingungen abgebaut werden. Hierfür ist allerdings Nitrat erforderlich, und es kommt zu einer Nitritanreicherung (**Kuhn et al., 1988** und **Zeyer et al., 1986**). Der Abbau von Benzol mit Nitrat als Elektronenakzeptor ist sehr problematisch. **Kuhn et al., 1988**,

gelang es nicht, **Jensen et al., 1988**, nur nach sehr langer lag-Phase Benzol unter denitrifizierenden Bedingungen abzubauen. Besonders gut funktioniert der anoxische Abbau von Toluol und m-Xylol (**Zeyer et al., 1986**). O- und p-Xylol sind wesentlich schlechter unter diesen Bedingungen abbaubar (**Kuhn et al., 1988**). Zusammenfassend ist zu sagen, daß der aerobe Aromatenabbau eine größere Breite an aromatischen Verbindungen umfaßt und gut erforscht ist. Die Erforschung des anaeroben und anoxischen Abbaupotentials befindet sich noch am Anfang.

Der mikrobielle Abbau der BTX-Aromaten ist weitgehend geklärt. Viele Bakterien und Pilze können sie abbauen. Trotzdem treten bei ihrem Abbau in technischen Anlagen Probleme auf. So konnte **Strohmeier, 1985**, zeigen, daß die Elimination von Benzol und Toluol in einer halbtechnischen Belebungsanlage, die mit kommunalem Abwasser betrieben wurde, nicht auf biologischen Abbau, sondern überwiegend auf Strippung zurückzuführen ist. Hingegen stellten **Davis et al., 1981**, fest, daß Benzol und Toluol von Belebtschlamm sowohl einer kommunalen Kläranlage als auch einer Industriekläranlage, in der BTX-Aromaten abgebaut werden, umgesetzt werden, wobei keine Metabolite entstehen. Konzentrationen über 100 mg/l wirken toxisch auf die Mikroorganismen. Auch **Gibson, 1975**, stellte fest, daß die Sättigungskonzentrationen von BTX toxisch auf Bakterien wirken. Daher schlug er vor, daß das Substrat über die Gasphase den Anreicherungskulturen zugeführt wird. Mit dieser Methode konnte er Reinkulturen anreichern, die Benzol, Toluol und o-Xylol abbauen können. **Wellens, 1990**, stellte Literaturergebnisse zu Abbautests zusammen. Dabei fand er, daß alle BTX-Aromaten abbaubar sind, wobei der Abbaugrad großen Schwankungen unterlag. **Robertson et al., 1980**, konnten Benzol und Toluol in kommunalem Abwasser, das in einem Scheibentauchkörperreaktor gereinigt wurde, teilweise abbauen (60% - 70%). **Debus et al., 1990**, gelang es, BTX aus einem Deponiesickerwasser in einem sequencing-batch-reactor (SBR) mit einem Membranbegasungssystem bei einer Zykluszeit von 12 h nach kurzer Adaptionszeit abzubauen.

Über die Kinetik des BTX-Abbaues ist in der Literatur bisher wenig berichtet worden. Möglicherweise liegt dies an einer aufwendigen Versuchsdurchführung, um den biologischen Abbau von Stoffverlusten durch Strippung und Adsorption zu trennen. Oft wurden Batchversuche durchgeführt, um aus ihnen Aussagen über die Geschwindigkeit des Substratabbaus bzw. Sauerstoffverbrauchs zu gewinnen.

Aufgrund der relativ geringen Wachstumsrate und der großen Flüchtigkeit wurden neue Reaktoren zum BTX-Abbau eingesetzt. Um die langsamwachsenden Mikroorganismen effektiv im Reaktor zurückzuhalten, setzten **de Bruin et al., 1990**, einen abwärts durchströmten belüfteten Festbettreaktor ein. So konnten sie die maximale Substratabbaugeschwindigkeit für Toluol und Xylol auf 30 mg/lh erhöhen. Die wenigen bekannten Ergebnisse zur Kinetik des BTX-Aromatenabbaus sind in Tab. A4 zusammengestellt. Dem Auftreten von Strippverlusten kann durch eine Membranbegasung wirksam entgegnet werden. **Gaier, 1990**, untersuchte den aeroben Abbau von Toluol mit einem Bioreaktor, in dem die Mikroorganismen an einer Membran immobilisiert waren. Die Sauerstoffversorgung erfolgte blasenfrei durch die Membran. So wurden die Mikroorganismen von der wässrigen Seite mit Substrat und von der gasförmigen Seite mit Sauerstoff versorgt. Im kontinuierlichen Betrieb konnte er bis zu 90 % des Toluols abbauen. Bei einer Zulaufkonzentration von 110 mg/l erreichte er eine maximale Sauerstoffverbrauchsrate von 0,084 gO<sub>2</sub>/gTS h. 27 % des

abgebauten Toluols wurde in Biomasse und 64 % in CO<sub>2</sub> und Wasser umgewandelt. Bei dem Rest handelt es sich um Metabolite. Die maximale Wachstumsrate der Mikroorganismen, die Benzol und Toluol abbauen, ist sehr klein und entspricht einer Generationszeit von 28 h (**Stover und Kincannon, 1983**). Es wurden auch nur relativ kleine maximale Substratabbaugeschwindigkeiten erzielt. Inwieweit Hemmungen durch diese Verbindungen bestehen, konnte nur teilweise geklärt werden. **Gaier, 1990**, konnte bis zu einer Toluolkonzentration von 110 mg/l keine Substratüberschußhemmung feststellen. Die kleine maximale Wachstumsrate steht aber im Widerspruch zu sehr hohen Enzymaktivitäten, wie sie von **Gibson et al., 1968**, für den Umsatz von BTX-Aromaten ermittelt wurden.

### 2.2.2 Biologischer Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

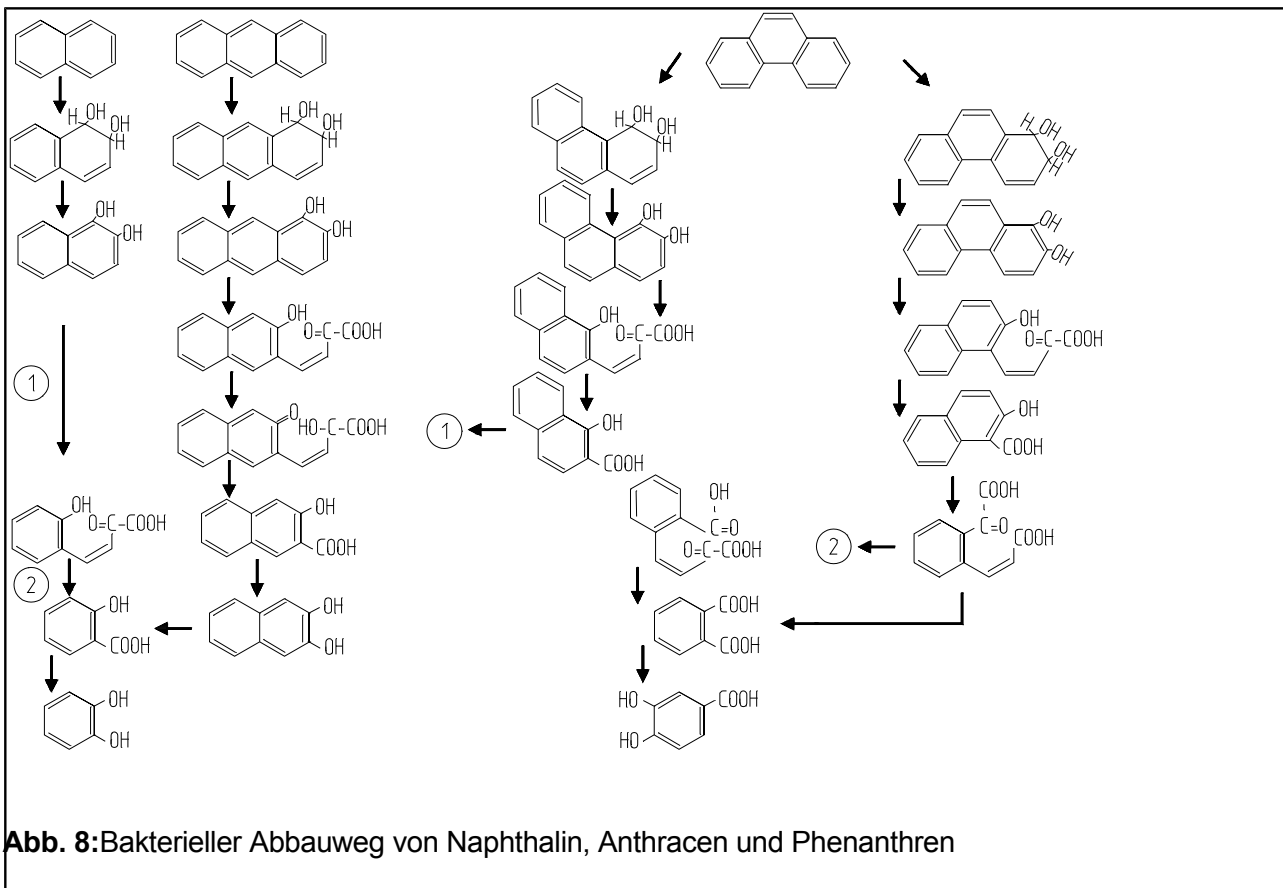
PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung organischer Materialien und sind immer in Kohle und Erdöl vorhanden. Die Hauptemission der PAK stellen allerdings Verbrennungsvorgänge dar, wobei sie durch den Transport über die Luft ubiquitär verteilt werden. Bei der Verarbeitung von Kohle und Erdöl durch die chemische Industrie können die PAK aber auch in höheren Konzentrationen in die Umwelt gelangen. So ist es auch nicht verwunderlich, daß hohe Konzentrationen an PAK im Grundwasser und im Boden an Standorten von öl- und kohleverarbeitenden Industriebetrieben gefunden werden. Einige Stoffdaten und Angaben zur Toxizität, Cancerogenität und Mutagenität für PAK sind in Tab. A5 zusammengestellt. Besonders die höherkernigen PAK fallen durch eine geringe Wasserlöslichkeit, kleine Henrykoeffizienten und niedrigen Dampfdruck auf. Ihr Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser liegt ganz weit auf der Seite des Oktanols. Die PAK zeichnen sich weniger durch ihre akute Toxizität als durch ihre cancerogene und mutagene Potenz aus (**Fawell und Hunt, 1988**). Daher sind auch 16 PAK von der EPA der USA (environmental protection agency) in die sogenannte EPA-Liste aufgenommen worden. Grenzwerte für sechs PAK sind auch in der Trinkwasserverordnung (TWV) angegeben. An diesen beiden Listen orientieren sich auch weitere Listen, die sogenannte Holland-Liste (HL) und die Berliner-Liste (BL), die Grenzwerte für Boden und Grundwasser angeben.

**Tabak et al., 1981, Kobayashi und Rittman, 1982 und Ghisalba, 1983** untersuchten die Stoffe der EPA-Liste auf ihre biologische Abbaubarkeit. Bei den PAK mit vier oder mehr Ringen erfolgt der Abbau nur in kleinen Konzentrationen und nach einer Anreicherung der PAK-abbauenden Organismen. Die PAK mit zwei oder drei Ringen sind i.d.R. problemlos abbaubar.

#### 2.2.2.1 Metabolismus des PAK-Abbaus

Um den Metabolismus des PAK-Abbaus zu ergründen, werden die Abbaupfade mit PAK als einziger C-Quelle mit Reinkulturen untersucht. Die Mikroorganismen werden i.d.R. aus Boden- oder Wasserproben eines mit PAK kontaminierten Standortes isoliert. **Kiyohara et al., 1982**, entwickelten hierfür ein Verfahren, das mittlerweile von vielen Arbeitsgruppen verwendet wird. Dazu wird ein Mineralsalzagar mit einer kleinen Konzentration an Pepton, Hefeextrakt und Stärke mit einem Lösungsmittel, in dem der zu untersuchende PAK gelöst ist, überschichtet. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, bildet sich ein trüber Belag aus PAK-Kristallen. Wird die Platte nun mit Mikroorganismen bestrichen, können diejenigen, die PAK verwerten, leicht an den klaren

Höfen um ihre Kolonien erkannt werden. Fotografische Aufnahmen solcher Kolonien befinden sich bei **Kiyohara et al., 1982** und **Heitkamp et al., 1988**.

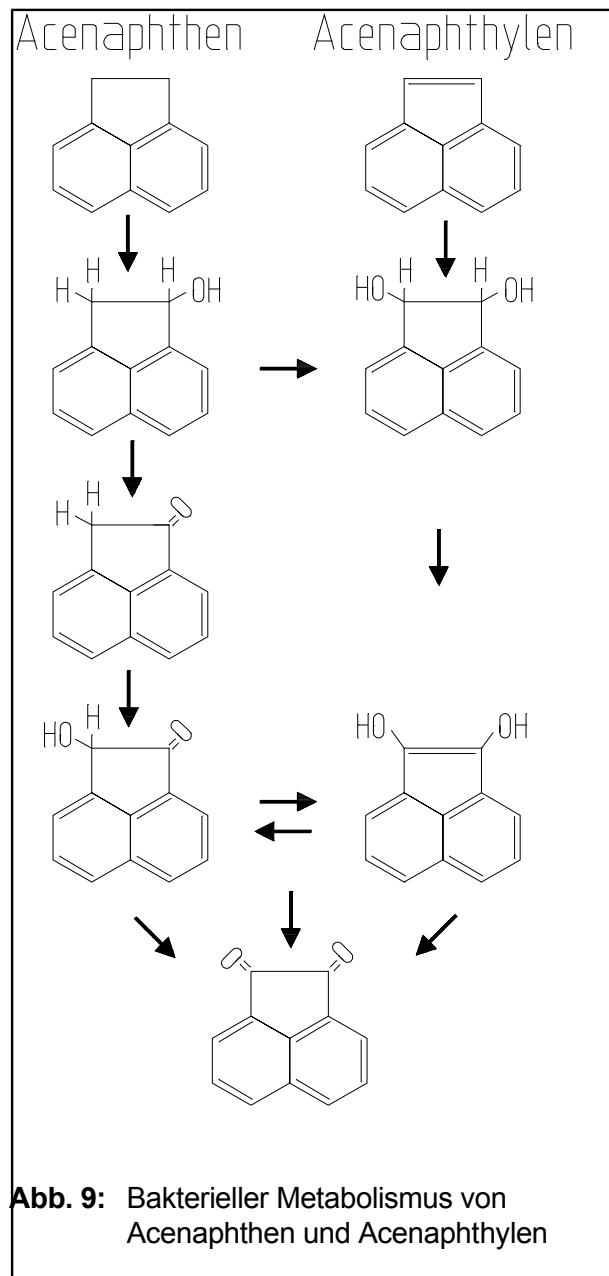


**Abb. 8:** Bakterieller Abbauweg von Naphthalin, Anthracen und Phenanthren

Der vollständige Metabolismus für zwei- und dreikernige PAK ist weitgehend geklärt. **Cerniglia, 1984**, gibt einen guten, viel zitierten Überblick. Der Grundmechanismus des PAK-Abbaus ist identisch mit dem der monocyclischen Aromaten. Der erste Angriff erfolgt durch Dioxygenasen (Prokaryonten) bzw. Monooxygenasen (Eukaryonten) und führt zu einer cis Dihydro-dihydroxyverbindung (Prokaryonten) bzw. zu trans Dihydro-dihydroxy- oder phenolischer Verbindungen (Eukaryonten). Die Ringspaltung kann beim bakteriellen Abbau über den ortho- oder meta-Weg oder in Analogie zur Ringspaltung von 2,5-Dihydroxybenzoesäure erfolgen (vgl. Kap. 2.2.2). Nach der Abspaltung von elementaren Verbindungen des Intermediärstoffwechsels gelangt man zu um einen Ring reduzierten Hydroxy-PAK-Carbonsäuren. Diese Verbindungen können dann mit dem selben Mechanismus weiter abgebaut werden. In **Abb. 8** sind die bakteriellen Abbauege für Naphthalin, Anthracen und Phenanthren zusammengestellt. Die Vielfalt der möglichen Abbauege des Phenanthrens ist an verschiedene Bakterienarten gebunden. So konnten **Guerin und Jones, 1988a**, zeigen, daß *Mycobacterium sp.* Phenanthren via 1-Hydroxy-2-Naphthalinsäure abbaut, die dann via meta-Weg weiter abgebaut wird. Der Abbau erfolgt auch schnell und vollständig, wenn Pyruvat, ein Produkt des meta-Weges, zugegeben wird. Succinat bringt den vollständigen Abbau zum Erliegen, weil es den ortho-Weg induziert.



Der Metabolismus von dreikernigen PAK, die einen Fünfering enthalten, ist nur selten untersucht worden. **Tabak et al., 1981**, zeigten, daß Acenaphthylen und Acenaphthen nach kurzer Adaptionszeit abbaubar sind. Acenaphthen konnte mit einer definierten Mischkultur vollständig umgesetzt werden (**Mueller et al., 1989**). **Weissenfeld et al., 1990** zeigten, daß *Pseudomonas vesicularis* Fluoren vollständig umsetzen kann. Dead-end-Produkte wurden trotz aufwendiger Analytik weder in der wässrigen Phase, noch im organischen Extrakt gefunden. Der Pilz *Phanerochaete chrysosporium* war in der Lage, Fluoren im Boden in einem komplexen Medium umzusetzen (**George und Neufeld, 1989**). Der Abbau verlief über 9-Fluorenol, also am Fünfering, und war unvollständig. Nur beim Einsatz relativ grober Bodenproben und zusätzlich von  $H_2O_2$  kam es zu einer vollständigen Umsetzung von Fluoren. Beim Abbau von Acenaphthen und Acenaphthylen erfolgt der erste Angriff am Fünfering (**Chain, 1979** und **Schoken und Gibson, 1984**). Die ersten Oxidationsschritte sind in Abb. 9 dargestellt. Die Ringspaltung erfolgt dann vermutlich zwischen den benachbarten Ketogruppen. Nach einer Decarboxylierung kann der weitere Abbau in Analogie zum Naphthalinabbau erfolgen.



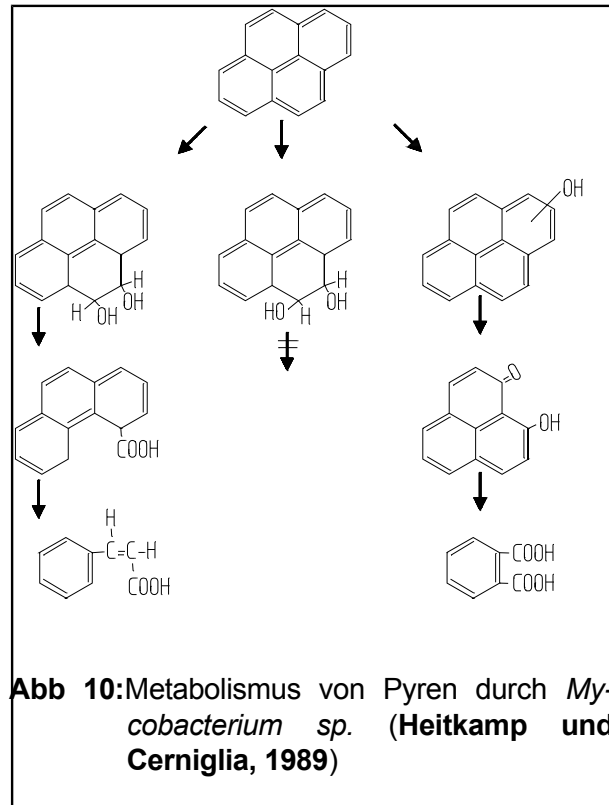
**Abb. 9:** Bakterieller Metabolismus von Acenaphthen und Acenaphthylen

Der vollständige Abbau durch Eukaryonten ist noch nicht vollständig geklärt. Phenanthren wird von *Streptomyces flavovirens* auch mit einer Monooxygenase angegriffen. Dabei entsteht trans 9,10-Dihydro-9,10-dihydroxyphenanthren und 9-Hydroxyphenanthren, Verbindungen mit einer schwachen mutagenen Potenz (**Sutherland et al., 1990**). Dieser Abbauweg ist vergleichbar mit den Entgiftungsreaktionen in Säugerzellen. Der prokaryontische Abbau scheint auch etwas komplizierter zu verlaufen als dargestellt. So konnte von **Kelley et al., 1990**, gezeigt werden, daß beim Abbau von Naphthalin durch *Mycobacterium sp.* neben den konventionellen Metaboliten auch ein Angriff durch eine Monooxygenase über ein trans Dihydro-dihydroxynaphthalin zu einem Naphthanol führt. Dieses Faktum konnte durch Experimente mit  $^{18}O_2$  verifiziert werden.

Der Metabolismus vier- und höherkerniger PAK ist erst in den letzten Jahren näher untersucht worden. **Mueller et al., 1989**, konnten aus einer Mischkultur, die sie auf Mineralsalzmedium

wachsen ließen, dem Fluoranthren und der Emulgator Tween 80 zugesetzt war, sieben bakterielle Isolate gewinnen. Diese so gewonnene definierte Mischkultur war in der Lage, Fluoranthren als einzige C- und Energiequelle zu nutzen, was durch die Biomassekonzentrationszunahme und Fluoranthrenkonzentrationsabnahme gezeigt werden konnte. Eine Kontrolle mit toter Biomasse zeigte keinen Verlust an Fluoranthren an. Ein Adsorptionsspektrum der wässrigen Phase lieferte Anhaltspunkte für Kresole und meta-Spaltprodukte. Es wird spekuliert, daß der Abbau arbeitsteilig erfolgt. Aus dieser Mischkultur konnte ein Organismus, *Pseudomonas pancimobilis*, isoliert werden, der Fluoranthren als einzige C- und Energiequelle verwerten konnte (**Mueller et al., 1990**). Dabei traten Metabolite auf, die dann auch verstoffwechselt werden konnten. Dieser Organismus kann u.a. auch auf Benz(b)fluoren wachsen und Fluoren, Pyren, Chrysen und Benz(a)pyren transformieren. **Heitkamp und Cerniglia, 1988**, isolierten ein Bakterium aus einem Sediment eines Ölfeldes in Texas nach der Methode von **Kiyohara et al., 1982**, auf Pyren. Mit 4-<sup>14</sup>C-Pyren und 3-<sup>14</sup>C-Fluoranthren konnten sie zeigen, daß beide Verbindungen weitgehend mineralisiert werden. Das funktioniert allerdings nur in der Gegenwart anderer organischer Verbindungen, die als Cosubstrat verwertet werden. Naphthalin und Phenanthren werden ebenfalls mineralisiert, allerdings wesentlich langsamer und nach einer Lagphase, was auf ein anderes Enzymsystem hindeutet. Benz(a)pyren wird nicht mineralisiert, aber teilweise metabolisiert, was ein wichtiger Schritt beim Abbau durch Mischkulturen sein könnte. In einer späteren Arbeit, **Heitkamp et al., 1988a**, wurde dieses Bakterium als *Mycobacterium sp.* identifiziert. Die Enzyme, die zur Spaltung der PAK benötigt werden, müssen induziert werden. Ob sie in den Chromosomen oder in Plasmiden codiert sind, konnte noch nicht festgestellt werden. Einige Zwischenprodukte des Pyrenabbaus wurden identifiziert (**Heitkamp et al., 1988b**). *Mycobacterium sp.* greift Pyren sowohl durch eine Dioxygenase als auch eine Monooxygenase an. Dabei entstehen cis- und trans 4,5-Dihydro-4,5-dihydroxypyren sowie 1,2 oder 3-Pyrenol. Die trans-Verbindung reichert sich an und wird nicht weiter abgebaut, während die cis-Verbindung über 4-Phenanthrencarbonsäure und Zimtsäure einerseits, und das Pyrenol über 4-Hydroxyperinaphthanon und Phthalatsäure andererseits, vollständig umgesetzt wird.

Alle Schritte des Abbaus konnten noch nicht geklärt werden. In Abb 10 sind beide Abbauewege skizziert. Später führten **Heitkamp und Cerniglia, 1989**, Versuche mit der Mischkultur durch, aus der *Mycobacterium sp.* isoliert wurde. Es zeigte sich, daß die anderen Mikroorganismen den Abbau nicht stören, aber hohe Konzentrationen von Glucose und Pepton, weil dann die schnellwachsenden Mikroorganismen die *Mycobacterium sp.* überwachsen. Benz(a)pyren konnte von der *Mycobacterium sp.* langsam und unvollständig transformiert werden.



Benz(a)anthracen konnte von einer *Beijerinckia sp.* nur nach einer Induktion mit Biphenyl, m-Xylol oder Salicylsäure abgebaut werden (**Mahaffey et al., 1988**). Anhand von Experimenten mit  $^{14}\text{C}$ -Benz(a)anthracen und den gefundenen Metaboliten konnte gezeigt werden, daß diese Verbindung vollständig abgebaut wird. Als Hauptmetabolite wurden 1-Hydroxy-2-anthracencarbonsäure, 2-Hydroxy-3-phenanthrencarbonsäure und 3-Hydroxy-2-phenanthrencarbonsäure gefunden. Der Angriff erfolgt also relativ unspezifisch an beiden endständigen Ringen. Der weitere Abbau kann dann ähnlich dem des Anthracens bzw. des Phenanthrens erfolgen. **Gibson, 1975a+b**, untersuchte ebenfalls mit einer *Beijerinckia sp.* den Benz(a)anthracen- und Benz(a)pyrenabbau in Mineralsalzmedium, dem 200 mg/l Bernsteinsäure und 100 mg/l Biphenyl zugefügt wurden. Dabei stellte er auch fest, daß die enzymatischen Angriffe nicht so spezifisch verlaufen, wie das bei niederen PAK der Fall ist. So wurde Benz(a)anthracen nicht nur zu cis 1,2-Dihydro-1,2-dihydroxybenz(a)anthracen umgeformt, sondern es konnte auch cis 3,4-Dihydro-3,4-dihydroxybenz(a)anthracen nachgewiesen werden. Für Benz(a)pyren ergibt sich ein ähnliches Bild. Hier erfolgt der Angriff sowohl an der 9,10-Position, aber auch an der 7,8-Position. Bei der Verwendung eines Wildtypes von *Beijerinckia sp.* entstehen beim Abbau beider Verbindungen Säuren, die noch nicht identifiziert wurden. Gibson schließt daraus, daß beide Verbindungen abgebaut werden, weil auch beim Abbau dreikerniger PAK Säuren auftreten. Ohne ein Cosubstrat können Benz(a)anthracen und Benz(a)pyren nicht umgesetzt werden (**Cerniglia, 1984**). Benz(a)pyren wurde auch nicht von einer Kultur, die aus einem Sediment eines Ölfeldes auf Pyren angereichert wurde, mineralisiert, sondern nur transformiert (**Cerniglia und Heitkamp, 1988**). Möglicherweise können die Metabolite mit einer Mischkultur weiter abgebaut werden. Zahlreiche Primärmetabolite beim Abbau von Benz(a)anthracen und Benz(a)pyren werden von **Cerniglia, 1984**, vorgestellt. So kann

Benz(a)anthracen an beiden äußeren Ringen oxidiert werden. Der Abbau von Chrysen ist bisher selten untersucht worden. **Tabak et al., 1981**, gelang es, Chrysen bei einer Anfangskonzentration von 5 mg/l in einem statischen Abbautest umzusetzen. Der Abbau dürfte dem des Benz(a)anthracens sehr ähnlich sein.

Ein vollständiger Abbau von Benz(a)pyren durch Bakterien konnte noch von keiner Arbeitsgruppe belegt werden. Mit dem Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* hingegen konnte von **Bumpus et al., 1985**, gezeigt werden, daß Benz(a)pyren bei Anwesenheit eines Cosubstrates (Glucose) und unter N-limitierenden Bedingungen bis zum CO<sub>2</sub> abgebaut wird. Dieser Pilz ist unter diesen Bedingungen in der Lage, ein breites Spektrum an PAK und anderer organischer Schadstoffe zu mineralisieren. Daher ist *Phanerochaete chrysosporium* sehr nützlich für Abwasserreinigungssysteme. Abbauprodukte können dann von Bakterien verstoffwechselt werden (**Bumpus, 1989**). Ähnlich argumentiert auch **Cerniglia, 1985**. Der Pilz *Cunninghamella elegans* oxidiert ein breites Spektrum an PAK. So werden u.a. auch mutagene Verbindungen wie Benz(a)pyren, 7,12-Dimethylbenz(a)anthracen und Benz(a)anthracen in nicht reaktive Formen überführt, und Stoffwechselprodukte unmutagener PAK bleiben inaktiv.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß zwei- und dreikernige PAK von vielen Mikroorganismen biologisch abbaubar sind. Für die biologische Metabolisierung vierkerniger PAK werden adaptierte Mikroorganismen benötigt. Ihr Abbau erfolgt wesentlich langsamer und ist nur bei Anwesenheit von Cosubstraten möglich. Stellvertretend für fünf- und mehrringe PAK ist Benz(a)pyren untersucht worden. Ein vollständiger Abbau ist mit einer prokaryontischen Reinkultur bisher noch nicht gelungen. Versuche, Benz(a)pyren mit Pilzen und Bakterien in einem komplexen Medium zu mineralisieren, scheinen erfolgsversprechend zu sein. Hier besteht noch ein erheblicher Forschungsbedarf.

#### 2.2.2.2 Kinetik und Mechanismus des PAK-Abbaus

Untersuchungen zur Kinetik und zum Mechanismus des PAK-Abbaus sind bisher selten veröffentlicht worden. **Thomas et al., 1986**, berichten über den Mechanismus des Abbaus von Naphthalin- und 4-Chlorbiphenylkristallen, die in Wasser schwer löslich sind. Hierfür untersuchten sie die Konzentration gelöster Stoffe in Abhängigkeit der Zeit in einer sterilen Probe und bei Anwesenheit von Bakterien, die die untersuchten Stoffe abbauen konnten. Die Auflösegeschwindigkeit der Partikel wurde durch den Einsatz unterschiedlicher Partikeldurchmesser variiert. Die Bakterien konnten die gelösten Stoffe verwerten, so daß in diesem Fall die Konzentration geringer war als in den sterilen Proben. Wenn die Auflösegeschwindigkeit geringer ist als die Abbaugeschwindigkeit, so kann die Substratkonzentration so weit abfallen, so daß das Wachstum zum Erliegen kommt. Allerdings ist die Auflösegeschwindigkeit eines Stoffes im sterilen Medium ist nicht alleine entscheidend für die Abbaugeschwindigkeit. **Stucki und Alexander, 1987**, untersuchten den Einfluß der Löslichkeit und der Auflösegeschwindigkeit aromatischer Verbindungen auf ihren Abbau. Dazu reicherten sie Bakterien, die auf den untersuchten Substanzen, Biphenyl, Phenanthren und Anthracen, als einziger C-Quelle wachsen konnten, an. Anthracen konnte nicht als Wachstumssubstrat verwendet werden, was auf die geringe Löslichkeit zurückgeführt wird. Es wird aber teilmethylmetabolisiert, so daß das Anthracen größtenteils in wasserlösliche Produkte umgewandelt

wird und nur ein kleiner Teil zu CO<sub>2</sub> abgebaut wird. Phasenkontrastmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß die Bakterien nicht auf der Oberfläche der Substratkristalle siedeln. Daraus schlossen die Autoren, daß die Auflösegeschwindigkeit, die bei den PAK sehr gering sein kann, u.U. bestimmend für ihre Abbaugeschwindigkeit ist. Dabei stellten sie fest, daß die Auflösegeschwindigkeit bei ihren Untersuchungen im frischen Medium so hoch ist, daß der Übergang von der anfänglichen exponentiellen Wachstumsphase von einer *Flavobacterium sp.* und einer *Beijerinckia sp.* beim Abbau von Phenanthren und Biphenyl in eine lineare Phase nicht erklärt werden kann. Die Auflösegeschwindigkeit liegt in einer Größenordnung, die unter anderen Bedingungen limitierend auf den Abbau wirken kann.

**Keuth und Rehm, 1991**, gelang es, Phenanthren bei einer Anfangskonzentration von 150 mg/l im Batchreaktor in 26 h zu 50% in CO<sub>2</sub> mit *Arthrobacter polychromogens* bei 30°C umzusetzen. Sie stellten fest, daß die erreichbare Substratabbaugeschwindigkeit mit höherer Substratkonzentration wächst. Das ist auf eine Vergrößerung der gesamten Oberfläche der Substratkristalle und eine daraus resultierende Vergrößerung der Auflösegeschwindigkeit zurückzuführen.

Den Einfluß der Partikelgröße von Naphthalin-, Phenanthren- und Anthracenkristallen auf ihre Abbaugeschwindigkeit untersuchten auch **Volkering et al., 1992a+b**. Sie konnten zeigen, daß das Bakterienwachstum bei kleinen Biomasseanfangskonzentrationen exponentiell beginnt und dann, je nach Partikelgröße, in eine lineare Wachstumsphase übergeht. Für diesen linearen Bereich konnte die Abbaugeschwindigkeit als Auflösegeschwindigkeit aufgedeckt werden.

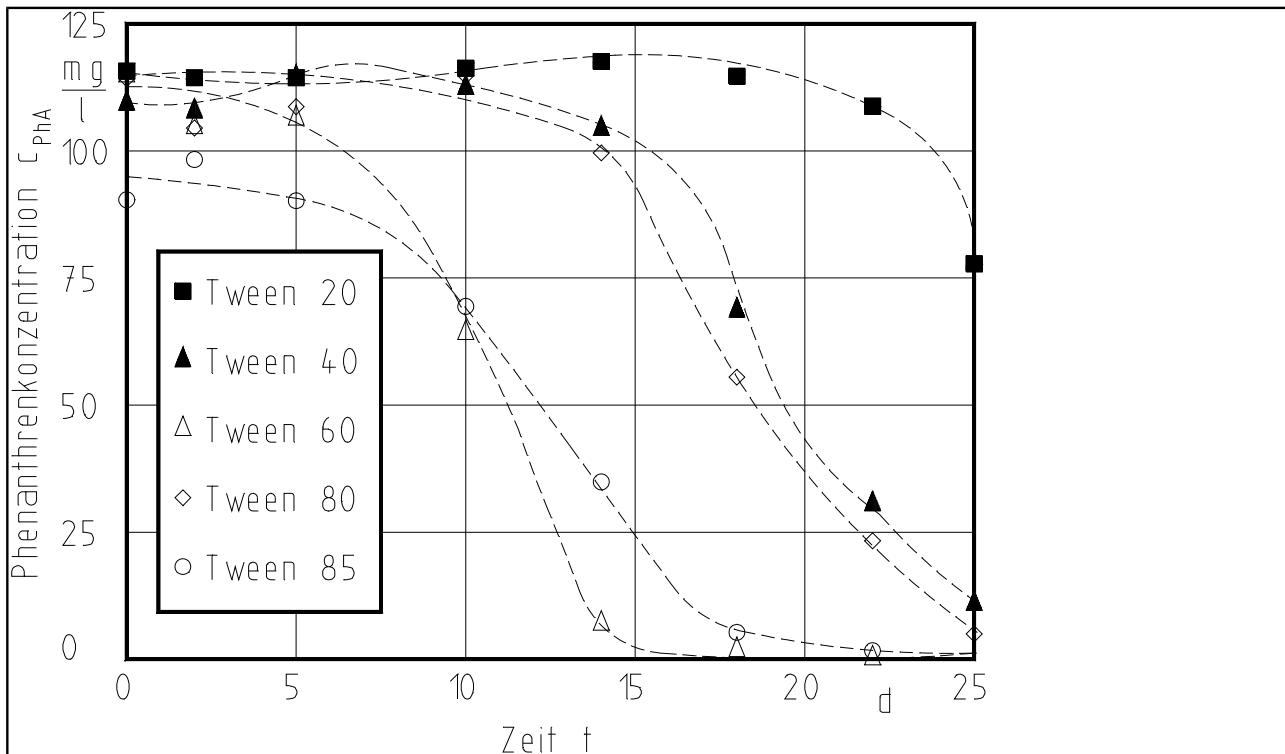
**Köhler et al., 1991**, berichten über den Einfluß der Partikelgröße, des Stoffüberganges und von Tensiden auf die Geschwindigkeit des Phenanthrenabbaus. **Köhler, 1992**, zeigte für seinen eingesetzten Stamm *Pseudomonas aeruginosa* AK1, daß er nicht auf den Phenanthrenkristallen oder sonstigen organischen Phasen siedelt. Zuerst wurde der Abbau kristallinen Phenanthrens unterschiedlicher Korngröße in Batchversuche untersucht. Es wurde gezeigt, daß die Abbaugeschwindigkeit identisch mit der Auflösegeschwindigkeit ist. Durch den Einsatz von Tensiden konnte er die Löslichkeit von Phenanthren bis zu einer Dekade steigern, wobei sich die Abbaugeschwindigkeit nur unwesentlich änderte. Der positive Effekt, den die Tenside auf den Phenanthrenabbau haben, führt er auf die Verminderung der Reagglomeration der Kristalle zurück. Die Tenside wurden erst abgebaut, wenn kein Phenanthren mehr vorliegt. Mit dem Einsatz einer organischen Phase, in der sich die schwer wasserlöslichen PAK gut lösen, kann der Lösevorgang verbessert werden. Aus dieser Phase kann den Mikroorganismen durch einen entsprechenden Stoffübergang Substrat in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt werden, oder sie können direkt auf dieser organischen Phase wachsen und so den Weg der Lösung in Wasser umgehen. Hierfür verwendete **Köhler, 1992**, 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (HMN), das biologisch inert, praktisch wasserunlöslich und toxikologisch unbedenklich ist, als inerte organische Phase, in der sich Phenanthren mit 16,9 g/l löst. So konnte er Substratkonzentrationen von mehr als 1 g/l bezogen auf die wässrige Phase realisieren. Wenn der Energieeintrag entsprechend hoch gewählt wird, so daß daraus eine so große Tropfenoberfläche resultiert, daß die Biokinetik der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird, wachsen die Bakterien exponentiell, bis das Substrat verbraucht ist. Durch die Zugabe von Tensiden

kann diese Wachstumsgeschwindigkeit nicht weiter gesteigert werden, wohl kann der nötige Energieeintrag reduziert werden. **Köhler, 1992**, konnte so zeigen, daß in diesem Fall die Tenside keinen physiologischen Einfluß auf den Phenanthrenabbau haben.

Die Auflösengeschwindigkeit schwer löslicher Verbindungen und damit auch ihre biologische Verfügbarkeit, kann durch eine Erhöhung der Sättigungskonzentration (Lösungsvermittler, Temperatur), durch eine Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten (mechanische Energie) und einer Vergrößerung der Phasengrenzfläche (kleinere Kristalle, Tröpfchen), erreicht werden, wenn nur gelöste Stoffe verwertet werden.

Andere Autor(inn)en berichten allerdings über eine Verbesserung des PAK-Abbaus durch den Einsatz von Tensiden. So besteht eine Möglichkeit, die Solubilisierung zu erhöhen, in der Zugabe von Detergentien. Unter Solubilisierung ist hier ein Überführen der Substrate in eine bioverfügbare Form gemeint. **Krasnoschekova und Goubergrits, 1982**, untersuchten den Einfluß von Natriumdodecylsulfat (NaLS, 2720 mg/l), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, 546 mg/l) und Natriumdecylbenzolsulfat (DBS, 93 mg/l) auf die Solubilisierung der PAK. Sie konnten die solubilisierete PAK-Konzentration gegenüber ihrer physikalischen Löslichkeit um vier Dekaden steigern. Die hier eingesetzten hohen Konzentrationen an Suspendierhilfsstoffen, sowie die daraus resultierenden hohen PAK-Konzentrationen, dürften allerdings toxisch auf Mikroorganismen wirken.

**Guerin und Jones, 1988b**, untersuchten den Phenanthrenabbau mit einer Mischkultur und *Mycobacterium sp.*. Dabei setzten sie neben anorganischen Nährstoffen noch Suspendierhilfsstoffe der Serie "Tween" ein. *Mycobacterium sp.* kann die Suspendierhilfsstoffe nicht als einzige C-Quelle verwerten, aber bei Anwesenheit von Phenanthren werden beide Substanzen verstoffwechselt. Messungen an Proben, die keinen Suspendierhilfsstoff enthielten, waren unzuverlässig und werden nicht diskutiert. Die Abbaugeschwindigkeit konnte durch die Zugabe von Suspendierhilfsstoffen gesteigert werden. Der Typ des Suspendierhilfsstoffes hatte ebenfalls einen Einfluß auf die Umsatzgeschwindigkeit und vor allen Dingen auf die Lag-Phase. In Abb. 11 sind ihre Ergebnisse zum Abbau von Phenanthren in Batchreaktoren dargestellt. Variiert wurde der Typ des Suspendierhilfsstoffes, der in gleicher Konzentration wie das Phenanthren vorgelegt wurde. Die besten Ergebnisse wurden mit Tween 60 und 85, die recht lipophil sind, erreicht. Da die Steigerung der Abbaugeschwindigkeit nicht mit einer Erhöhung der Löslichkeit von Phenanthren in Wasser durch die Zugabe vom Suspendierhilfsstoff korreliert, schließen die Autoren, daß neben den physiko-chemischen auch physiologische Effekte eine Rolle spielen. Der Suspendierhilfsstoff könnte die direkte Aufnahme ungelöster Substrate in die Zelle bewirken. Beim Abbau von Phenanthren in Batchreaktoren kommt es zu einer Anreicherung von 1-Hydroxy-2-Naphthalinsäure (**Guerin und Jones, 1988a+b**), die positiv mit der Startkonzentration korreliert, weil die Enzyme, die den Phenanthren- und 1-Hydroxy-2-Naphthalinsäureabbau bewirken, induziert werden müssen.



**Abb. 11:**Einfluß des Emulgators auf den Abbau von Phenanthren im Batchversuch mit *Mycobacterium sp.* (aus **Guerin und Jones, 1988b**)

Ähnliche Beobachtungen machten auch **Tiehm und Zumft, 1992**, die Phenanthren mit einer aus Gaswerksboden angereicherten Mischkultur abbauten. Durch die Zugabe nichtionischer Tenside konnten sie erhöhte Mengen an Phenanthren solubilisieren, was zu erhöhten Stoffumsätzen im Batchabbauversuch führte. Während der Verlauf der Phenanthrenkonzentration mit der Zeit (Startkonzentration  $c_{s,0} = 120 \text{ mg/l}$ ) beim Vorliegen von Kristallen linear war, erfolgte der Abbau des solubilisierten Phenanthrens exponentiell. Auch hier kam es zu einer zeitweisen Anreicherung von 1-Hydroxy-2-Naphthalinsäure.

In **Tab. A6** sind Daten zur Kinetik des PAK-Abbaus zusammengestellt. Die meisten Untersuchungen sind in Batchreaktoren (Schüttelkolben) durchgeführt worden. Dabei wurden verschiedene Mikroorganismen und PAK eingesetzt. Es wurden Versuche mit und ohne Zugabe von Detergentien bzw. Cosubstraten durchgeführt. Daher ist ein Vergleich der Ergebnisse aus der Literatur nur sehr eingeschränkt möglich. Am geringsten schwanken die Werte für die scheinbaren Ertragskoeffizienten ( $Y_{B/S} = 0,44 \pm 0,17 \text{ gTS/gS}$ ). Dieser Wert ist für chemoheterotrophe Bakterien recht gering, aber auf kleine Substratkonzentrationen zurückzuführen. Die maximalen Wachstumsraten, die i.d.R. aus der logarithmischen Wachstumsphase gewonnen wurden, schwanken sehr stark. Erwartungsgemäß ist sie für Naphthalin ( $\mu_{\max} = 0,3 \text{ h}^{-1}$ , **Breure et al., 1990**) am größten. Um eine Zehnerpotenz kleiner liegen die erzielten maximalen Wachstumsraten für die besser löslichen PAK Fluoren, Phenanthren und Fluoranthren. Dabei wurde Phenanthren am

besten untersucht, und als größte maximale Wachstumsrate ermittelte **Köhler, 1992**,  $0,08 \text{ h}^{-1}$ , nachdem er alle Transportlimitierungen aufgehoben hatte. Die Wachstumsraten der Mikroorganismen auf den anderen PAK sind sehr niedrig. In der Praxis ist für ihren Abbau im kontinuierlichen Betrieb unbedingt ein Cosubstrat erforderlich.

### 2.2.3 Biologischer Abbau von substituierten Phenolen

Phenole und methylierte Phenole entstehen bei thermischen Umwandlungen von Kohle und Holz, aber auch beim Abbau von Lignin durch Pilze. Noch Anfang dieses Jahrhunderts wurde das benötigte Phenol ausschließlich aus Abwässern von Kokereien und Gaswerken gewonnen. In der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts sank dieser Anteil sehr stark (**Ullmann Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 15, 1954**). U.a. gelangen sie aus diesem Grund als unerwünschte Sekundärprodukte in die Umwelt (Gaswerke, Kokereien, Papierfabriken). Sie werden auch zur Herstellung von Kunststoffen (Phenolharze) benötigt. Phenole mit anderen Substituenten haben ein sehr breites Einsatzgebiet. So dienen die Chlorphenole als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Pestiziden und Herbiziden, Nitrophenolen für Sprengstoffe und Treibmittel, aber auch für Farbstoffe. Da die Stoffumsätze im chemischen Reaktor nie vollständig sind, gelangen diese Stoffe so, oder direkt durch ihre Anwendung, in die Umwelt.

Phenole sind recht giftige Stoffe, weil sie eiweißdenaturierend wirken. Sie können über die Haut resorbieren und so in erheblichen Mengen in den Körper gelangen (**Fawell und Hunt, 1988**). Sie wirken auch auf Mikroorganismen toxisch. Beim Phenol und methylsubstituierten Phenolen ist keine cancerogene oder mutagene Wirkung festgestellt worden. Dahingegen sind einige höher chlorierte und nitrierte Phenole erbgutverändernd. In dieser Arbeit wurden nur Versuche mit methylierten und chlorierten Phenolen durchgeführt. Daher wird im folgenden nur über ihren Abbau und die Kinetik ihres Abbaus berichtet.

Die Phenole unterscheiden sich bezüglich ihres Aufbaus nur durch eine zusätzliche Hydroxygruppe von den monocyclischen Aromaten. Daher gibt es viele Parallelitäten zum Abbau der BTX-Aromaten. Die Hydroxygruppe verändert ihr physiko-chemisches Verhalten aber so sehr, daß sie als eigene Gruppe aufgeführt wird. Die physiko-chemischen Stoffdaten der technisch bedeutsamen Methyl- und Chlorphenole sind in Tab. A6 zusammengestellt. Sie zeichnen sich durch eine hohe Wasserlöslichkeit, geringen Partialdruck und niedrigen Henrykoeffizienten aus. Die Phenole neigen zur Protolyse, was an ihren Säurekonstanten zu erkennen ist, so daß in einem pH-Bereich, der für biochemische Stoffumwandlungsprozesse interessant ist, undissoziierte und dissoziierte Anteile vorliegen. Ihre Bioakkumulation ist auf Grund ihrer guten Löslichkeit und der relativ kleinen Verteilungskoeffizienten Oktonol/Wasser nicht sehr bedeutend.

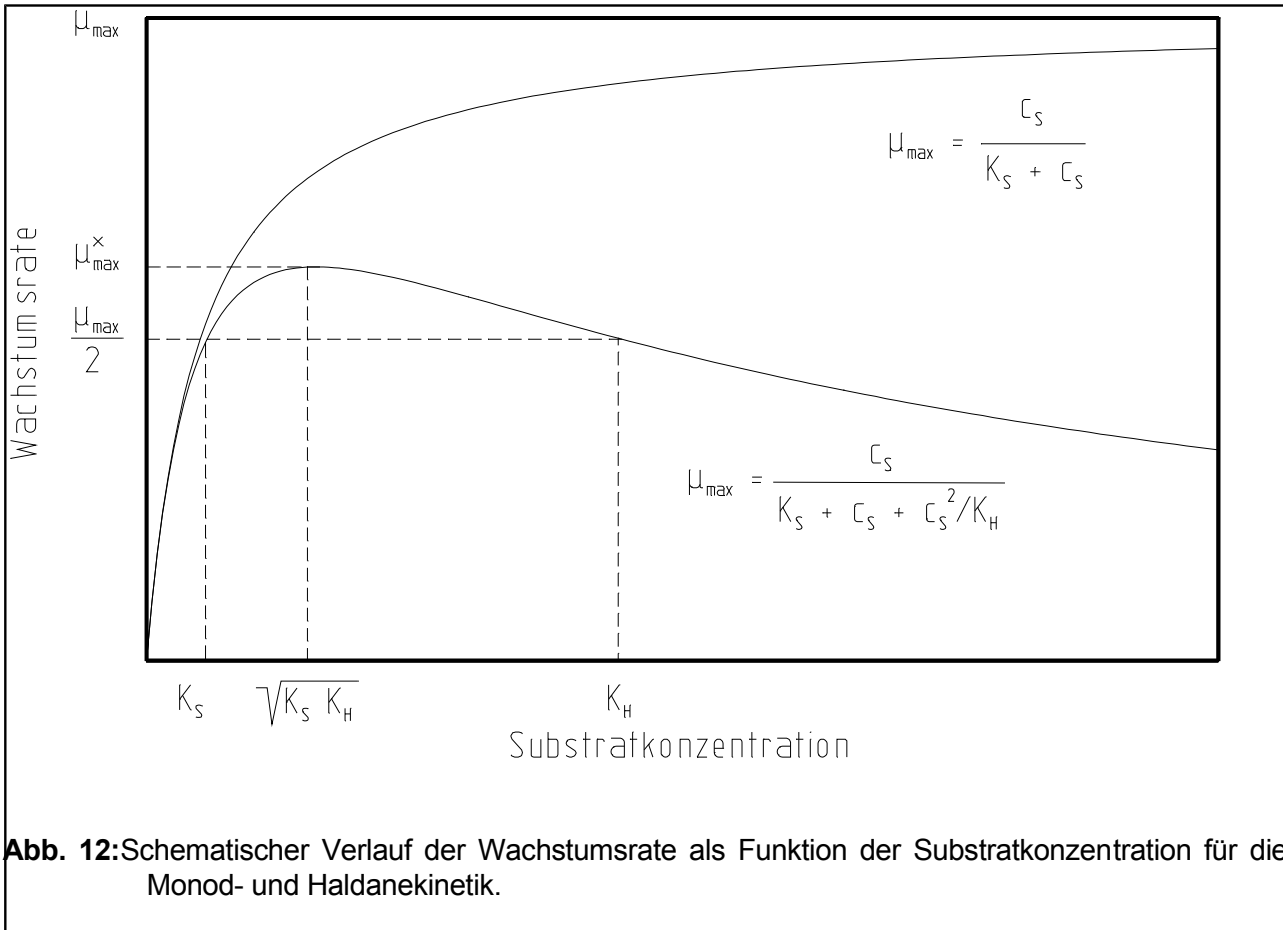
Wie bereits erwähnt, wirken Phenole auf Mikroorganismen, auch auf diejenigen, die Phenole abbauen können, toxisch. Daher ist bei höheren Substratkonzentrationen mit einer Verlangsamung ihres Abbaus zu rechnen. Zur Beschreibung der Substratabhängigkeit ihres Wachstums wird in der Literatur meistens, auf Vorschlag von **Edwards, 1970**, der formalkinetische Ansatz von Haldane gewählt:



$$\mu = \frac{c_S}{K_S + c_S + \frac{c_S^2}{K_H}} \quad (8)$$

mit  $K_H$  als Substratinhibierungskoeffizient.

In Abb. 12 ist der schematische Verlauf der Wachstumsrate als Funktion der Substratkonzentration für den Fall der Monod- Gl. 9 und der Haldanekinetik Gl. 10 dargestellt.



**Abb. 12:** Schematischer Verlauf der Wachstumsrate als Funktion der Substratkonzentration für die Monod- und Haldanekinetik.

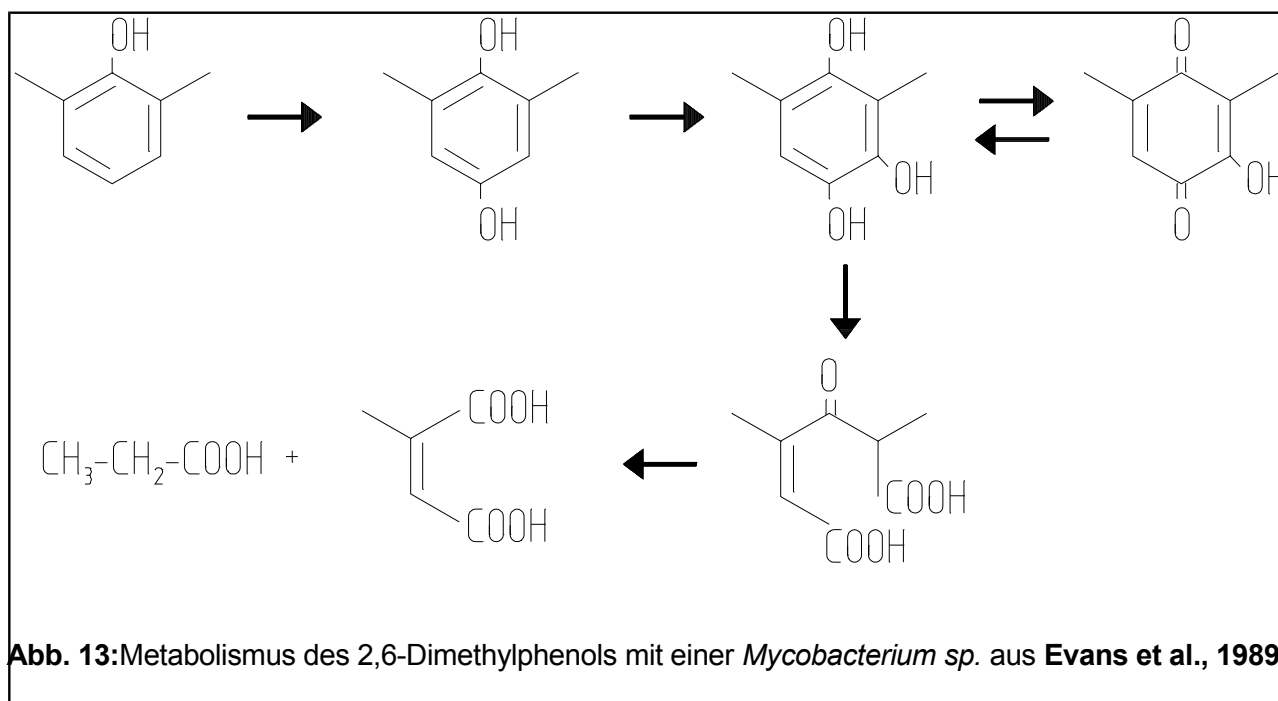
Während die Wachstumsrate mit steigender Substratkonzentration im Fall der Monodkinetik ständig zunimmt, gibt es bei der Haldanekinetik ein Maximum der Wachstumsrate bei der Grenzs substratkonzentration

$$c_S^g = \sqrt{K_S K_H} \quad (11)$$

Liegt in einem einstufigen Bioreaktor eine Substratkonzentration oberhalb der Grenzkonzentration vor, kann es zu einem Zusammenbruch des Substratabbaus kommen, weil kleine Störungen, die die Substratkonzentration erhöhen, eine Verringerung der Wachstumsrate nach sich ziehen. Dadurch wird noch weniger Substrat abgebaut, und die Substratkonzentration erhöht sich weiter.

Für das Substrat Phenol sind von zahlreichen Autor(inn)en Untersuchungen zur Kinetik durchgeführt worden, während mit substituierten Phenolen wesentlich weniger Untersuchungen bekannt sind.

Beim Abbau komplexer Aromatengemische kann es zu einer Anreicherung von toxischen Metaboliten kommen (vgl. Kap. 2.2). Auch beim Abbau chlorierter Phenole können sich toxische Chlorcatechole anreichern und so die Abbauleistung der Mikroorganismen beeinträchtigen (**Knackmuss, 1979** und **Taeger et al., 1988**).



### 2.2.3.1 Phenol und methylierte Phenole

Phenole können von einer Vielzahl an Organismen abgebaut werden. So isolierten **Korzhenevich und Shut, 1985**, 198 Stämme gram negativer Bakterien aus Böden, die Phenol verwerten konnten. Dabei handelte es sich hauptsächlich um die Gattungen *Alcaligenes* und *Pseudomonas*. Aber auch Pilze wie *Candida tropicalis* (**Krug und Straube, 1986**), *Trichosporum cutaneum* (**Neujahr und Gaal, 1973**), *Trichosporum beigelii* (**Hartmann, 1990**) und *Fusarium flocciferum* (**Anselmo et al., 1985**) vermögen Phenole vollständig abzubauen. **Tabak et al., 1964**, unternahmen Abbauprobversuche mit einer aeroben Anreicherungskultur zum Abbau verschiedener Phenole. Phenol, die Cresole und einige Dimethylphenole ließen sich gut abbauen. Der Abbau von 2,6-Dimethylphenol erwies sich als problematisch. Der erste Schritt beim aeroben Phenolabbau ist der Angriff durch eine Monooxygenase, der zu Catechol führt (**Schlegel, 1985**). **Masunga et al., 1986**, zeigten, daß o-Cresol von Belebtschlamm auch in ein 3-Methylcatechol umgewandelt wird, bevor dann eine ortho- bzw. proximale oder distale meta-Spaltung eintritt (vgl. [Abb. 5](#)). Methylierte Hydrochinone und Resorchine wurden bei diesem Vorgang auch entdeckt. *Pseudomonas putida* oxidiert 2,3- und 3,4-Dimethylphenol in 3,4-Dimethylcatechol (**Hopper und Chapman, 1970**). Der Abbau von 2,6-Dimethylphenol ist so nicht möglich, da die ortho-Positionen durch Methylgruppen belegt sind. **Evans et al., 1989**, isolierten *Mycobacterium sp.*, das das 2,6-Dimethylphenol sowohl

in meta- als auch in para-Stellung hydroxiliert. Anschließend erfolgt dann eine ortho-Spaltung (vgl. Abb. 13). Dieses Bacterium kann auch 2,3,6-Trimethylphenol und o-Cresol abbauen, alle anderen methylierten Phenole dagegen nicht. Beim Abbau von 3- und 4-Cresol sowie 2,4-, 2,5- und 3,5-Dimethylphenol wird zuerst eine Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe oxydiert. Die zweite Methylgruppe des 2,4-Dimethylphenols wird schließlich auch oxydiert, so daß nach einer Abspaltung der Carboxylgruppe in ortho-Position Procatechuat entsteht (**Chapman und Hopper, 1968**). 4-Cresol kann auch via Procatechuat abgebaut werden (**Schlegel, 1985**). **Hopper und Kem, 1980**, zeigten, daß der Abbau von 3,5-Dimethylphenol mit *Pseudomonas putida* durch eine Oxydation der Methylgruppe in C<sub>5</sub>-Stellung eingeleitet wird. Anschließend erfolgt eine Hydroxylierung an der C<sub>4</sub>-Position, so daß die Ringspaltung nach dem 2,5-Dihydroxybenzoesäureweg erfolgen kann. Genauso verhält es sich auch beim Abbau von 2,5-Dimethylphenol und m-Cresol beim Abbau durch *Pseudomonas alcaligenes* (**Poh und Bayly, 1980**). Genauere Angaben über den Metabolismus höherer methylierter Phenole sind der Literatur nicht zu entnehmen; es ist aber anzunehmen, daß sie auch vollständig abgebaut werden können, zumal eine Reihe unterschiedlicher Abbauewege aufgezeigt werden konnte.

**Fischer, 1989**, faßt den Stand des Wissens über den bakteriellen Aromatenabbau und dessen Regulation zusammen. Viele Bakterien können die Ringspaltung sowohl auf dem ortho-Weg als auch auf dem meta-Weg vornehmen. Das Schlüsselenzym der ortho-Spaltung, die Catechol-1,2-Dioxygenase, ist konstitutiv. Seine vermehrte Bildung und die Synthese der weiteren beteiligten Enzyme wird durch das Stoffwechselprodukt des ortho-Weges, die cis,cis-Musconsäure, induziert. Die Catechol-1,2-Dioxygenase ist sehr substratspezifisch. Die Catechol-2,3-Dioxygenase, die die meta-Spaltung einleitet, wird durch die Substrate direkt induziert. Sie ist nicht so substratspezifisch. Beide Abbauewege können in einem Organismus vorkommen, aber nur ein Weg ist signifikant. Methylsubstituierte Phenole induzieren normalerweise den meta-Weg. **Piper et al., 1985**, gelang es, mit 4-Methycatechol in *Alcaligenes eutrophus* die ortho-Spaltung zu induzieren. Über die Regulation des Aromatenabbaus durch Eukaryonten ist bisher wenig berichtet worden. **Engelhard et al., 1979**, untersuchten den Abbau von substituierten Phenolen mit einer *Nocardia sp.*, wobei sie als zusätzliche C-Quelle einen Zucker einsetzten. Dabei stellten sie fest, daß die Cresole und alkylsubstituierten Phenole (+I-Effekt) eine meta-Spaltung und chloresubstituierte Phenole (-I-Effekt) eine ortho-Spaltung induzieren. Wenn die *Nocardia sp.* auf Phenol und einem Cosubstrat wächst, werden beide Aktivitäten induziert.

Phenol, m-Cresol und 2,4-Dimethylphenol wurden nach kurzer Adaptionszeit schnell unter denitrifizierenden Bedingungen von einer Mischkultur abgebaut, die restlichen Dimethylphenole und o-Cresol dagegen nur nach langer Lag-Phase und sehr langsam (**Jensen et al., 1988**). **Bak und Widdel, 1986**, isolierten ein Bakterium, *Desulfobacterium phenolicum sp. nov.*, das Phenol und p-Cresol unter desulforisierenden Bedingungen vollständig abbauen konnte. Auch unter methanogenen Bedingungen scheint Phenol gut abbaubar zu sein. So wurden von **Knoll und Winter, 1987** und **Wang et al., 1989**, beachtliche Phenolabbaugeschwindigkeiten mit einer Mischkultur erzielt (40 bzw. 10 mg/lh). Der anaerobe Abbau von m- und p-Cresol gelang auch, aber wesentlich langsamer als Phenol. o-Cresol und Ethylphenole konnten unter diesen Bedingungen nicht abgebaut werden (**Wang et al., 1989**). In hohen Konzentrationen wirkt Phenol hemmend auf

seinen Abbau (>500 mg/l). Cresole (> 200 mg/l) und Ethylphenole (>100 mg/l) hemmen den anaeroben Phenolabbau vollständig (**Wang et al., 1988**).

Untersuchungen zur Kinetik des Abbaus von Phenolen sind vor allem für Phenol publiziert worden. Die Ergebnisse einiger Autor(inn)en sind in Tab. A8 zusammengestellt. In den meisten Fällen ist der formalkinetische Ansatz von Haldane zur Beschreibung der Reaktionskinetik verwendet worden. Dabei schwanken die Angaben bezüglich der kinetischen Koeffizienten beträchtlich. So ermittelten **Sokól, 1987** und **1988a**, eine maximale Wachstumsrate von *Pseudomonas putida* auf Phenol von  $1,11 \text{ h}^{-1}$  im Batchversuch mit einer Biomasse aus einem Chemostaten, der bei einer großen Verdünnungsrate und hoher Zulaufkonzentration betrieben wurde. Diese außergewöhnlich große Wachstumsrate, die nicht erhaltbar ist, führte er auf "biologische Trägheit" zurück (**Sokól, 1988b**). Mit einem strukturierten Modell kann er dynamische Experimente mit "Steady-State-Koeffizienten" aus der Literatur gut abbilden. **Yang und Humphrey, 1975**, **Chi und Howell, 1976**, **Fischer, 1989** und **Götz, 1992** beschäftigten sich mit dem dynamischen Verhalten beim Abbau von Phenol in Bioreaktoren. Am häufigsten wurde *Pseudomonas putida* zur Untersuchung der Kinetik des Phenolabbaus eingesetzt. Hier schwanken die Angaben für die maximale Wachstumsrate zwischen  $0,369 \text{ h}^{-1}$ , **Chi und Howell, 1976**, und  $0,54 \text{ h}^{-1}$ , **Fischer, 1989**. Ähnliche Werte wurden auch mit Pilzen der Gattung *Trichosporon* erzielt (**Yang und Humphry, 1975**, **Fischer, 1989**, **Hartmann, 1990** und **Götz, 1992**). Die Werte für den Sättigungskoeffizient bezüglich des Substrats und der Inhibierungskoeffizienten unterliegen ebenfalls Schwankungen um eine Dekade.

**Cardinal, 1989**, betrieb eine Laborkläranlage mit Glucose und Hefeextrakt als C-Quelle. Um den Abbau von methylierten Phenolen zu untersuchen, adaptierte sie die Biomasse auf 2,4-Dimethylphenol. Anschließend untersuchte sie den Abbau aller Cresole und Dimethylphenole in Batchversuchen mit Biomasse aus diesem so vorbereiteten System. Alle Cresole konnten abgebaut werden, wobei o-Cresol nur sehr langsam verwertet wurde. Von den Dimethylphenolen wurde 2,4-Dimethylphenol als Adaptionssubstrat am schnellsten abgebaut. Bis auf 2,6-Dimethylphenol, das nur sehr langsam abgebaut wurde, und 3,5-Dimethylphenol, das überhaupt nicht abgebaut wurde, konnten alle anderen verwertet werden. 2,4,6-Trimethylphenol wurde auch langsam abgebaut. Der Abbau von o-Cresol in einem Airlift-Reaktor wurde von **de Jonge et al., 1991**, untersucht. Dabei erreichten sie eine Substratabbaugeschwindigkeit von  $20 \text{ mg/lh}$ . Der Zusatz von pulverisiertem Aktivkoks brachte keine Verbesserung des Abbaus. Die vollständige Umsetzung von o-Cresol erfolgte ohne Adaptionsphase, auch wenn die Biomasse auf Acetat als Substrat angereichert wurde. **Poszich-Buscher, 1991**, untersuchte den Abbau von Phenol, den Cresolen und den Dimethylphenolen in Belebtschlamm. Alle konnten verwertet werden. Ein gram-negativer Isolat aus dem Belebtschlamm konnte auf Phenol, allen Cresolen sowie auf 2,3- und 3,4-Dimethylphenol wachsen. *Mycobacterium sp.*, das aus dem Belebtschlamm stammte, konnte 2,5- und 2,6-Dimethylphenol verwerten. Mit *Mycobacterium sp.*, das sich übrigens hervorragend durch Gefriertrocknung konservieren ließ, konnte eine Substratabbaugeschwindigkeit von  $12 \text{ mg/lh}$  bei einer Keimzahl von  $2,7 \cdot 10^8 \text{ CFU}$  erreicht werden. In der selben Größenordnung lag die maximale Substratabbaugeschwindigkeit, die **Gnirß, 1991**, im Batchversuch mit einer adaptierten Mischkultur für 2,6-Dimethylphenol ( $4 \text{ mg/lh}$  bei  $1,3 \text{ g/l TS}$ ) erreichte.  $11 \text{ mg/lh}$  betrug die

maximale Substratabbaugeschwindigkeit, die **zum Bruch, 1991**, beim Abbau von 2,3-Dimethylphenol im Batchreaktor mit adaptiertem Belebtschlamm erzielte. **Hooper und Kemp, 1980**, führten Batchversuche zur Ermittlung kinetischer Koeffizienten mit *Pseudomonas putida* für p-Cresol und 3,5-Dimethylphenol durch. Dabei erreichten sie eine maximale Substratabbaurrate von  $0,33 \text{ h}^{-1}$  für p-Cresol und  $0,37 \text{ h}^{-1}$  für 3,5-Dimethylphenol bei  $30^\circ\text{C}$ .

Das ausgeprägte inhibitorische Verhalten des Substrates Phenol kann bei hohen Zulaufkonzentrationen zum Zusammenbruch des Abbaus führen. **Mörsen und Rehm, 1990**, immobilisierten eine definierte Mischkultur von *Pseudomonas putida* und *Cryptococcus elinonii* auf Aktivkoks und Sinterglas (Siran). Auf diese Weise konnten sie die Phenoltoleranz deutlich erhöhen und erreichten in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor Substratabbaugeschwindigkeiten von  $383 \text{ mg/lh}$  bzw.  $267 \text{ mg/lh}$  mit auf Aktivkoks bzw. Sinterglas immobilisierter Biomasse. **Keweloh et al., 1991 u. 1992**, konnten zeigen, daß dieser Effekt nicht auf die Adsorptionswirkung des Trägermaterials, oder eine diffusionsbedingte Konzentrationserniedrigung im Biofilm zurückzuführen war, sondern auf eine physiologische Modifikation der Zellmembran der immobilisierten Mikroorganismen gegenüber suspendierten, die die Permeabilität des Phenols vermindert.

#### 2.2.3.2 Chlorierte Phenole

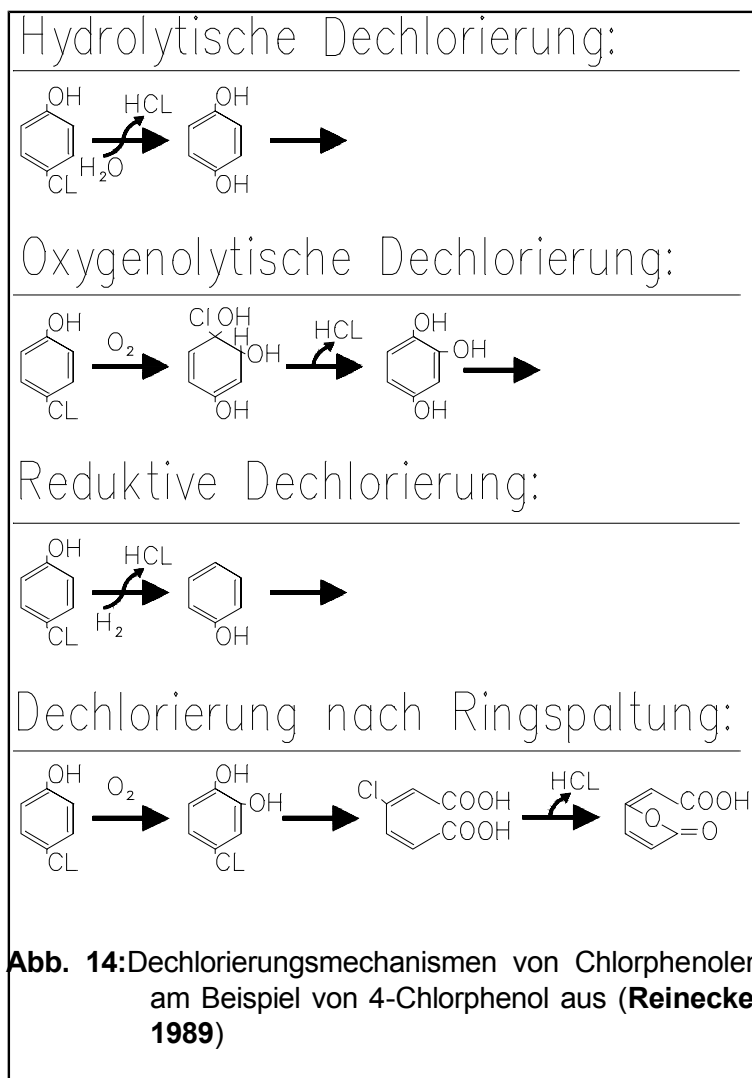
Chlororganische Verbindungen kommen in der Natur selten vor und sind daher auch nur von wenigen Mikroorganismen abbaubar. Die aromatischen Ringstrukturen werden von Chlorsubstituenten noch stabilisiert, weil ihre freien Elektronen mit dem  $\pi$ -Elektronensystem wechselwirken. Daher ist die Entfernung des Chlors aus der Verbindung der kritischste Schritt ihres Abbaus (**Reineke, 1989**).

In der Literatur werden vier Mechanismen der Dechlorierung beschrieben, die in Abb. 14 zusammengestellt sind. Bei der hydrolytischen Dechlorierung wird der Chlorsubstituent durch eine Hydroxygruppe aus Wasser ersetzt. Dieser Vorgang kann theoretisch sowohl unter anaeroben als auch aeroben Bedingungen ablaufen. Beim Abbau von Pentachlorphenol scheint der erste Schritt eine hydrolytische Dechlorierung in p-Position zu sein (**Steiert und Crawford, 1986** und **Schenk et al., 1989** und **1990**). Für diesen Vorgang müssen zumindest Spuren von Sauerstoff vorhanden sein. Dieser Mechanismus tritt bevorzugt bei Substituenten in para-Stellung auf (**Elsner et al., 1991**). Die oxygenolytische Dechlorierung ist ein aerober, von einer Dioxygenase katalysierter Vorgang, bei der der Chlorsubstituent ebenfalls durch eine Hydroxygruppe ersetzt wird. Der Sauerstoff stammt hierbei allerdings aus elementarem Sauerstoff. **Fretzner et al., 1989**, beschreiben eine *Pseudomonas sp.*, die 2-Chlorbenzoesäure auf diese Weise angreifen. Andere anionische eliminierbaren Substituenten können so auch umgewandelt werden (**Engesser und Fischer, 1991**).

Die reduktive Dechlorierung ist der erste Schritt beim anaeroben Abbau von halogenierten Aromaten, besonders bei vielfach substituierten Aromaten. So fanden **Frahme und Ling, 1986**, beim anaeroben Abbau von Pentachlorphenol in einem mit Aktivkoks befüllten Festbettreaktor, der allerdings auch aerobe Zonen hatte, niedere Chlorphenole. Auch die geringer chloresubstituierten Phenole werden im anaeroben Abbau reduktiv dechloriert. So berichten **Gibson und Suflita, 1986**, beim anaeroben Abbau der Herbizide 2,4-Dichlorphenoxyacetat und 2,4,5-Trichlorphenoxyacetat vom Auftreten der entsprechenden Phenole, die dann weiter über die um jeweils ein Chloratom reduzierten Phenole, schließlich über Phenol, abgebaut werden. Dieser Vorgang ist allerdings sehr langsam. Monochlorphenole wurden von **Hrudey et al., 1987**, mit anaerobem Belebtschlamm behandelt. 2-Chlorphenol wurde

dabei unmittelbar via Phenol abgebaut; bei den beiden anderen Isomeren erfolgte der Abbau langsamer und nach einer langen Lag-Phase. Ähnliche Erfahrungen machten auch **Boyd und Shelton, 1984**, die so eine Mischung der Monochlorphenole behandelten. Die Monochlorphenole induzierten die Dehalogenierung des zugesetzten Pentachlorphenols (**Mikesell und Boyd, 1986**). Später wurde in dieser Arbeitsgruppe eine Biozönose in einem anaerob betriebenen Upflow-Reaktor etabliert, die alle Monochlorphenole, 2,4,6-Tri-, 3,4,5-Trichlorphenol sowie Pentachlorphenol in kontinuierlichem Betrieb vollständig abbauen konnte (Verweilzeit 8 d). **Steiert und Crawford, 1986** und **Schenk et al., 1989**, untersuchten den aeroben Pentachlorphenolabbau mit einer *Flavobacterium sp.* bzw. einer *Arthrobacter sp.* Diese obligat aeroben Bakterien eliminierten teilweise Chloratome ebenfalls reduktiv.

Der Dechlorierung nach der Ringöffnung kommt eine zentrale Bedeutung zu. Gelingt eine Halogenentfernung nach den oben beschriebenen Mechanismen, liegen i.d.R. unproblematische Verbindungen vor, die dann zumindest von Mischkulturen schnell mineralisiert werden. Anders verhält es sich bei der Dechlorierung nach der Ringspaltung. Hierbei können toxische Zwischenprodukte entstehen, die den Abbau vollständig zum Erliegen bringen (**Knackmuss, 1979** und **Taeger et al., 1988**). Trotz allem ist dieser Mechanismus von größter Bedeutung, weil er von



Enzymen, die auch beim Abbau halogenfreier, strukturanaloger Verbindungen gebildet werden, eingeleitet wird (**Spain und Gibson, 1988 und 1989, Schlömann, 1992 und Dorn und Knackmuss, 1978**). Dieser Mechanismus ist besonders häufig für Verbindungen mit einem Chlorsubstituenten in ortho-Stellung beschrieben worden (**Müller, 1992, Engesser und Fischer, 1991 und Hopp und Hollender, 1992**) und führt zu einem 3- oder 4-Chlorcatechol. Erfolgt dann die Ringspaltung durch eine Pyrocatechase, wird der Chlorsubstituent spontan bei der Lactonisierung der Chlormusconsäure abgespalten (**Reineke und Knackmuss, 1984 und Schlömann, 1992**). Wenn allerdings die meta-Spaltung induziert ist, bildet sich im Fall des 3-Chlorcatechols ein 6-Chlor-2-Hydroxymusconsäuresemialdehyd, das die Metapyrocatechase irreversibel hemmt (**Bartels et al., 1984 und Engesser, 1992**). 4-Chlorcatechol wird zum Dead-end-Metaboliten 5-Chlor-2-Hydroxymusconsäuresemialdehyd umgewandelt (**Knackmuss, 1979 und Krijgheld und van der Gen, 1986**).

Kinetische Untersuchungen sind für Chlorphenole bisher selten durchgeführt worden; aber die Möglichkeiten ihres Abbaus wurden eruiert. Dabei stand im Vordergrund zu zeigen, daß der Abbau vollständig gelingt (100 %ige Chloridfreisetzung), ob eine Hemmung oder Toxizität auftrat, ob bestimmte Reaktionsbedingungen geeignet waren und inwieweit es gelingt, Mischsubstrate zu behandeln.

**Baker und Mayfield, 1980**, konnten mit Bodenbakterien aus unkontaminiertem Oberflächenboden, Mono- und Dichlorphenole sowie 2,4,6-Trichlorphenol abbauen. Chlorphenole, die einen Chlorsubstituenten in m-Stellung hatten, wurden nur sehr langsam abgebaut. Der anaerobe Abbau war unbedeutend. Von einem schwierigen Abbau in meta-Stellung substituierter Chlorphenole berichten auch **Krijgheld und van der Gen, 1986, Menken und Rehm, 1991 und Dietzelmüller et al., 1991** für den aeroben Abbau und **Boyd und Shelton, 1984** für den anaeroben bzw. anoxischen Abbau. Die Schwierigkeit, m-Chlorphenol abzubauen, ist vermutlich auf die Bildung von 6-Chlor-2-Hydroxymusconsäuresemialdehyd zurückzuführen, das bei einer Metapyrocatechaseaktivität gebildet wird. So untersuchten **Schmidt et al., 1983**, den Abbau von p-Chlorphenol und einer Mischung aller isomeren Monochlorphenole mit Belebtschlamm, dem z.T. eine Spezialkultur zugesetzt war. Als Cosubstrat wurde u.a. auch Phenol gegeben. Es wurde ein Chemostat bei einer Verweilzeit von zwei Tagen betrieben. Bei der Spezialkultur handelte es sich um eine *Pseudomonas sp.*, die den ortho-Weg bei der Chlorcatecholspaltung beschreitet. Ohne die Zugabe dieser Spezialkultur kam es zu einer Anreicherung von 5-Chlor-2-Hydroxymusconsäuresemialdehyd, was zum Zusammenbruch des Systems führte. Wenn diese *Pseudomonas sp.* zugesetzt wurde, blieb sie auch stabil im Reaktor erhalten, was auf den starken Selektionsdruck durch die Chlorphenole zurückgeführt wird, und die gesamte meta-Spaltungsaktivität wird durch eine ortho-Spaltungsaktivität ersetzt. In einer späteren Arbeit konnte dies noch weiter untermauert werden. Hier wurde die Fähigkeit, Chlorcatechole abzubauen, auch auf andere Bakterien übertragen (**Schmidt, 1987**). Diese Möglichkeit wurde schon vorher von **Reineke et al, 1982**, gezeigt. Mit einer Reinkultur einer *Alcaligenes sp.* konnten **Westmeier und Rehm, 1987**, p-Chlorphenol bei einer maximalen Substratabbaugeschwindigkeit von 38,5 mg/lh in einem mit Blähton gefüllten, kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor vollständig abbauen. Beim Einsatz von unsterilem Abwasser wurde die *Alcaligenes sp.* allerdings überwachsen. So konnte im

kontinuierlichen Betrieb kein p-Chlorphenolabbau festgestellt werden. Im Batchbetrieb wurde 5-Chlor-2-Hydroxymusconsäuresemialdehyd als Dead-end-Produkt des meta-Weges nachgewiesen. Die Autoren folgern daraus, daß der Abbau nur gelingt, wenn *Alcaligenes sp.* stabil immobilisiert werden kann. An diesem Bakterium untersuchten **Menke und Rehm, 1991**, den gleichzeitigen Abbau von Phenol und den Monochlorphenolen. In einer Suspension wurde o-Chlorphenol erst nach Phenol bzw. p-Chlorphenol abgebaut. Der Abbau von m-Chlorphenol gelang nur cometabolitisch, besonders gut mit o-Chlorphenol als Cosubstrat. Die an Lavaschlacke stabil immobilisierte *Alcaligenes sp.* konnte alle Monochlorphenole als Einzelsubstrat abbauen, wobei die Anwesenheit von Phenol die Abbaugeschwindigkeit deutlich steigerte. Sie erreichten schließlich maximale Substratabbaugeschwindigkeiten von 65 mg/lh, 33 mg/lh und 3 mg/lh für p-Chlorphenol, o-Chlorphenol und m-Chlorphenol.

Für kleine Substratkonzentrationen kann die Substratabbaugeschwindigkeit für o- und p-Chlorphenol mit dem formalkinetischen Ansatz von Monod (vgl. Gl. 12) beschrieben werden (vgl. Tab. A8). Diese beiden Stoffe können von Bakterien mit einer recht hohen maximalen Wachstumsrate umgesetzt werden ( $\mu_{\max} = 0,15$  bis  $0,21 \text{ h}^{-1}$ ).

Von den höher chlorierten Phenolen ist der Abbau von Pentachlorphenol am häufigsten untersucht worden. Umfangreiche Untersuchungen sind von der Universität Helsinki veröffentlicht worden. **Apajalahti und Salkinoja-Salonen, 1984**, bauten Pentachlorphenol in Schüttelkolben mit einer Mischkultur, die sie aus kontaminiertem Erdreich gewannen, ab. Die Zugabe von Baumrinde hatte einen positiven Effekt auf den Abbau, was auf die Adsorptionseigenschaften der Baumrinde zurückgeführt wird. In hohen Konzentrationen scheint Pentachlorphenol hemmend zu wirken. Die Funktion der Baumrinde bestand weder darin, ein Cosubstrat zu sein, noch diente sie als Aufwuchsfläche für Mikroorganismen. An einem Tropfkörperreaktor mit Baumrinde als Füllkörper untersuchten **Valo et al., 1985**, dann den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den Pentachlorphenolabbau. Dabei stellten sie fest, daß zumindest kleine Konzentrationen an Sauerstoff vorhanden sein müssen, damit der Abbau vollständig erfolgt. In Schüttelkolben wurden weitere Einflußgrößen optimiert. So war der Abbau zwischen den pH-Werten 6,4 - 7,2 und bei einer Temperatur von 28 °C optimal. Cosubstrate hatten keinen Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit, aber  $\text{NH}_4^+$ -Stickstoff erhöhte die Umsatzgeschwindigkeit, ohne den Biomasseertrag zu beeinflussen. Für diesen Abbau ist das Bakterium *Rhodococcus chlorophenolicus* verantwortlich, das von **Apajalahti und Salkinoja-Salonen, 1986** und **Apajalahti et al., 1986** beschrieben wurde. Dieser *Actinomycet* ist auch in der Lage, alle niederen Chlorphenole abzubauen, wenn er mit Pentachlorphenol induziert wurde.

*Flavobacterium spp.* sind ebenfalls in der Lage, Pentachlorphenol abzubauen. **Saber und Crawford, 1985**, erreichten mit ihnen eine maximale Substratabbaugeschwindigkeit von 1,7 - 3,6 mg/lh bei einer  $\text{CO}_2$ -Freisetzung von 73% - 83%. Dabei kann ein Wachstum dieses mikroaerophilen Bakteriums bis zu 400 mg/l PCP bei einem optimalen pH-Wert von 8,5 und einem Temperaturoptimum von 25 - 30 °C festgestellt werden (**Martinson et al., 1986**). An Polyurethanschaum immobilisierte *Flavobacterium spp.* vermögen Pentachlorphenol auch in hohen Konzentrationen abzubauen (300 mg/l im Batchreaktor bzw.  $c_{\text{S}0} = 50 \text{ mg/l}$  im Zulauf eines kontinuierlich betriebenen Rührreaktors). Hierzu ist eine Glutaminsäure als Cosubstrat erforderlich, wenn sehr kleine Konzentrationen



erreicht werden sollen. Es kommt allerdings zu einem Aktivitätsverlust der Biomasse von ca. 0,6 %/d (**O'Reilly und Crawford, 1989**). Die mikroaerophile Prozeßführung scheint für den Pentachlorphenolabbau von Vorteil zu sein, weil so reduktive und hydrolytische Dehalogenierung und eine Ringspaltung durch eine 1,2-Dioxygenase in einem Reaktor möglich sind. Die ersten reaktionskinetischen Untersuchungen zum aeroben Abbau von Pentachlorphenol wurden von **Moos et al., 1983**, veröffentlicht. Nachdem gezeigt wurde, daß Massenverluste durch Stripping und Adsorption am Überschußschlamm vernachlässigbar sind, wurde in einem Chemostaten die Verweilzeit zwischen 3 und 15 Tagen variiert. Neben Pentachlorphenol wurde noch ein Extrakt aus Hundefutter als Cosubstrat (600 mg/l CSB), das immer zu über 95 % abgebaut wurde, gegeben. Pentachlorphenol wird nach einer langen Adaptionszeit abgebaut. Für kleine Konzentrationen  $c_S < 250 \mu\text{g/l}$  kann der Abbau als Reaktion erster Ordnung beschrieben werden:  $\mu_{\text{max}}/K_S = 0,0017 \text{ l/mgd}$ . Mit Batchversuchen konnte gezeigt werden, daß eine hohe Pentachlorphenolkonzentration in Abhängigkeit zur Biomassekonzentration hemmend auf ihren Abbau wirkt. Bereits wenige mg/l Pentachlorphenol können den Abbau bei dieser Biozönose zum Erliegen bringen. **Liu, 1989**, erreichte im Batchbetrieb eine Pentachlorphenolabbaugeschwindigkeit von 0,3 mg/lh. Die Vollständigkeit des Abbaus bei einer Biomassekonzentration von  $10^6 \text{ CFU}$  wurde an einer quantitativen Chloridfreisetzung gezeigt. Technische Pentachlorphenolpräparate enthalten Störkomponenten wie polychlorierte Dioxine, die den Abbau sehr verlangsamen. **Klečka und Maier, 1988**, ermittelten die kinetischen Koeffizienten für den Penta- und für den 2,4,5-Trichlorphenolabbau. Mit adaptiertem Belebtschlamm führten sie Batchversuche bei 20 °C durch und erhielten eine maximale Biomassewachstumsrate von  $0,074 \text{ h}^{-1}$  bzw.  $0,038 \text{ h}^{-1}$ , einen Sättigungskoeffizienten bezüglich des Substrates von 0,06 mg/l bzw. 0,16 mg/l, einen Substratinhibierungskoeffizienten von 1,38 mg/l bzw. 5,68 mg/l und einen Ertragskoeffizienten Biomasse/Substrat von 0,14 gTS/gS bzw. 0,19 gTS/gS für Penta- bzw. 2,4,5-Trichlorphenol. Sie beobachteten auch das Auftreten von Hemmungen, die nicht auf das Substrat zurückzuführen waren, wenn mehrere chlorierte Phenole gleichzeitig abgebaut wurden. Eine reaktionskinetische Beschreibung dieser Effekte und einige Simulationsergebnisse sind bei **Maier, 1989**, nachzulesen.

### 3 Biologische Verfahren zur Reinigung von Abwässern mit problematischen Inhaltstoffen

Wasser wird von fast allen Industriezweigen als Produktions- und Hilfsmittel eingesetzt. Dabei wird es mehr oder weniger mit toxischen, erbgutverändernden oder persistenten Kontaminanten angereichert, so daß es, ebenso wie Prozeß- und Grundwässer der Altlastensanierung, gereinigt werden muß. Oft treten sehr komplexe Verunreinigungen auf, die auch zeitlichen, qualitativen und quantitativen Schwankungen unterliegen. Zu ihrer Behandlung gibt es keinen einstufigen Prozeß, der diese Abwässer bei einem ökonomisch vertretbaren Aufwand reinigen könnte. Daher sind in der Praxis verschiedene Verfahrensstufen in Serie geschaltet, die unterschiedliche Aufgaben übernehmen. Als aufwendigster Schritt erweist sich die Entfernung gelöster bzw. mikroemulgierter Stoffe, die oft mit biologischen Verfahren kostengünstig eliminiert werden können. Allerdings unterliegen diese Verfahren Grenzen, die durch große Schwankungen im Zulauf oder durch das Vorhandensein toxischer oder nicht abbaubarer Stoffe gegeben werden. Daher ist der Einsatz biologischer Verfahren zur Behandlung von Problemabwässern immer als ein Teilschritt in einem komplexen System zu sehen. In Tab. A9 sind die Ergebnisse der Literatursichtung zusammengestellt.

#### 3.1 Kontaminierte Grund- und Prozeßwässer der Altlastensanierung

Biologische Verfahren werden für die Behandlung von Grund- und Prozeßwässern der Altlastensanierung bisher noch selten angewandt. So berichteten **Urlings et al., 1989**, von 43 Sanierungsprojekten in den Niederlanden, bei denen auch Grundwasser gereinigt werden mußte, wo in keinem einzigen Fall biologische Verfahren Verwendung fanden. Das ist umso erstaunlicher, als **van Veen et al., 1989**, eine Kostenersparnis der biologischen Verfahren gegenüber reinen Adsorptionsverfahren für ein kontaminiertes Grundwasser vom Gelände einer Pestizidproduktionsanlage zeigen konnten. Sie verwandten für ihre Pilotstudie einen Scheibentauchkörperreaktor. Das Grundwasser enthielt neben Benzol und Chlорbenzolen noch die Isomere der Hexachlorcyclohexans. Bei einer Zulaufkonzentration von 50 mg/l CSB konnten bei einer Verweilzeit von 0,5 h die Aromaten fast vollständig sowie das Hexachlorcyclohexan zu 70 % (unterschiedlich für die verschiedenen Isomere) abgebaut werden. Ein Kostenvergleich zum eingesetzten Adsorptionsverfahren an Aktivkoks ergab ein Einsparungspotential von 30 - 40 %.

Ein von unten belüfteter Festbettreaktor wurde von **de Bruin et al., 1990**, im Labormaßstab zur Behandlung eines mit BTX-Aromaten und Naphthalin verunreinigten Grundwassers erprobt. Bei erstaunlich geringen Strippverlusten (< 0,1 %) erreichten sie bei einer Temperatur von 10 °C und nahezu vollständigem Aromatenabbau eine maximale Umsatzgeschwindigkeit von 30 mg/lh Aromaten. Ein Vergleich verschiedener Reaktortypen zur Reinigung eines Grundwasserschadens einer Asphaltproduktionsanlage sowohl im Labor-, als auch im Pilotmaßstab wurde von **van der Hoek, et al., 1989**, durchgeführt. Getestet wurden ein von unten belüfteter Festbettreaktor mit Polyurethanschäumstoffwürfeln (1 cm<sup>3</sup>) als Trägermaterial, ein Rotationsscheibentauchkörperreaktor und ein Tropfkörper. Das Grundwasser enthielt hohe Konzentrationen an PAK, BTX-Aromaten und Phenolen (methylierte und ethylierte). Im Labormaßstab wurden bei einer

Verweilzeit von 5 bis 6 h die PAK und die BTX-Aromaten im Festbettreaktor und im Rotations-scheibentauchkörperreaktor nahezu vollständig eliminiert. Dabei traten im Festbettreaktor allerdings Strippverluste von ca. 10 % für die BTX-Aromaten auf. In der Biomasse des Rotations-scheibentauchkörperreaktors reicherten sich PAK mit mehr als drei Ringen an. 8 % des Verlustes wurde diesem Mechanismus zugeschrieben. Die Phenole wurden im Festbettreaktor nur zu 70 bis 90 % bzw. im Rotationsscheibentauchkörperreaktor zu 30 bis 80 % abgebaut. Im Pilotmaßstab betrug die Verweilzeit im Festbettreaktor nur noch 0,5 h bzw. im Tropfkörperreaktor 3 h. Der Festbettreaktor erwies sich als überlegen. Mit ihm wurden 95 % der PAK (Naphthalin 100 %), 70 % der BTX-Aromaten (davon sind allerdings 20 bis 70 % Strippverluste) und 50 bis 80 % der Phenole eliminiert, was in Anbetracht der sehr kurzen Verweilzeit ein beachtliches Ergebnis ist.

Ein mit BTX-Aromaten, Alkoholen, Ketonen, Glycolen und leichtflüchtigen CKW hochkontaminiertes Grundwasser wurde von **Hanert, 1988**, mit dem Belebtschlammverfahren im Labormaßstab untersucht. Bei einer Zulaufkonzentration von 17,2 bis 20,8 g/l CSB erreichte er bei einem Abbaugrad von 94 % eine maximale Substratabbaugeschwindigkeit von 40 mg/lh CSB. Die lange Verweilzeit von 8,7 d ist in Anbetracht der extrem hohen Zulaufkonzentration nicht verwunderlich, zumal die erreichte Biomassekonzentration von 6,5 g/l TS bzw. 3,2 g/l Protein übliche Werte für dieses Verfahren sind. Mit 17 h Verweilzeit kamen **Jhaveri und Mazzacca, 1983**, aus, die so ein kontaminiertes Grundwasser eines Biotechnologiebetriebes, das Dichlormethan, Aceton, Alkohole und Dimethylanilin enthielt, im technischen Maßstab mit dem Belebtschlammverfahren reinigten.

Ein großes Einsparpotential an Aktivkoks von 96 % stellten **Ying et al., 1987**, beim Einsatz des Sequencing Batch Verfahrens im Labormaßstab mit pulverisiertem Aktivkoks gegenüber der reinen Adsorption an Aktivkoks bei der Behandlung eines Deponiesickerwassers fest. Sie erzielten einen Abbaugrad von über 90 % TOC bei einer Konzentration von 3000 mg/l TOC. Die Cycluszeit betrug allerdings sieben Tage. Auf die Zugabe von pulverisiertem Aktivkoks kann nicht verzichtet werden, weil er die Aufenthaltszeit der Schadstoffe durch Adsorption erhöht, und es so durch die Adsorption auch zur Entfernung persistenter Stoffe kommt.

### 3.2 Abwässer der Kohleveredlung

Einen guten Überblick über die Problematik der Sanierung von Gaswerken und Kokereien geben **Werner und Kühn, 1989**. Bei den Kontaminanten, die hier angetroffen werden, handelt es sich um BTX-Aromaten, PAK, Phenole, Rhodanid und Cyanid. Das Grundwasser enthält oft noch beträchtliche Konzentrationen an Sulfat und Ammonium. Die Schadstoffe wurden i.d.R. in den Boden emittiert; ein Eintrag in das Grundwasser erfolgt durch das Auswaschen entsprechend der Löslichkeit oder durch Betriebsstörungen, die sich im Laufe der Zeit ergeben haben. Prozeßabwässer von Kokereien entstammen Kondensaten, die ursprünglich mit der Kohle in den Prozeß eingebracht wurden, Wasser, das bei der chemischen Reaktion entsteht sowie weitere Prozeßwässer, die bei nachgeschalteten Prozessen anfallen. Früher wurden dem Abwasser noch Wertstoffe wie Ammonium und Phenol entzogen, was sich aus ökonomischer Sicht heute nicht mehr lohnt. Das verbleibende Abwasser (ca. 145 l/t Kohle (**Klein et al., 1990**)) enthält dieselben Stoffgruppen wie kontaminiertes Grundwasser auf entsprechenden Standorten und muß dann gereinigt werden.

Abwässer der Kohleveredlung lassen sich mit einem gewöhnlichen Belebtschlammverfahren mit vorgeschalteter Ammoniumstrippung reinigen. Dabei werden fast alle Schadstoffgruppen deutlich reduziert. Im Vergleich zu physikalisch-chemischen Verfahren ist ein biologisch arbeitendes Verfahren bezüglich der Betriebskosten um ein Vielfaches preiswerter (**Kostenbader und Flecksteiner, 1969**). **Jones et al., 1983**, gelang die Reinigung von Kokereiabwasser hinter der Ammoniumstrippanlage in einer Laborbelebtschlammanlage. Bei einer Verweilzeit von 42 h stieß das Verfahren bei einer Zulaufkonzentration von 600 mg/l  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  und 600 mg/l TOC an eine Belastungsgrenze, die sich mit einer ansteigenden Ammoniumkonzentration im Ablauf bemerkbar machte. **Luthy und Tallon, 1980**, ermittelten kinetische Koeffizienten mit Abwässern der Kohleveredlung durch Versuche an einer Laborbelebtschlammanlage. Nach einer Kalkfällung und der Strippung von Ammonium betrug die Schadstoffkonzentration noch 4000 mg/l CSB (davon 400 mg/l nicht abbaubar) und 710 mg/l Phenole. Sie erzielten einen Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat von 0,1 g TS/g CSB, einen Zerfallskoeffizient von 0,01 d<sup>-1</sup> und einen Geschwindigkeitskoeffizienten ( $\mu_{\max} (Y_{\text{B/S}} K_S)^{-1}$  von 0,002 l (mg d)<sup>-1</sup>). **Caire et al., 1983** untersuchten mit dem Belebtschlammverfahren im Labormaßstab den Abbau an einem Abwasser, das bei der Untergrundkohlevergasung anfiel und 1:10 verdünnt wurde. Bei einer Verweilzeit von 2,5 d erreichten sie einen weitgehenden Schadstoffabbau mit Ausnahme von Ammonium, Cyanid und Rhodanid, für die der Abbau nur 50 % betrug.

**Lee et al., 1979**, entwickelten einen Wirbelschichtreaktor konischer Bauform mit Anthrazitpartikeln als Trägermaterial. Sie erzielten mit realem Prozeßwasser der Kohleverflüssigung, das hohe Konzentrationen an Phenolen sowie an Ammonium enthielt, eine recht hohe Umsatzgeschwindigkeit von 200 mg/lh Phenole bei einem Abbaugrad von 90 %. Sie betrieben ihren Reaktor mit einer externen Schlaufenströmung, um eine vollständige Durchmischung zu erreichen und dadurch toxische Effekte, die durch eine hohe Phenolzulaufkonzentration bedingt würden, zu vermeiden. Durch die Rückvermischung betrug die Zulaufkonzentration 60 mg/l Phenole und die Verweilzeit 15 min. Beim originalen Abwasser lagen die Konzentrationen um den Faktor 100 höher. Mit synthetischem Abwasser lagen die erreichten Umsatzgeschwindigkeiten um den Faktor zehn höher und wurden ausschließlich durch den Sauerstoffeintrag limitiert. Die Art der Sauerstoffzufuhr hatte keinen Einfluß auf den Schadstoffabbau. Ein weiteres Verfahren zur biologischen Behandlung von Kokereiabwässern, bestehend aus zwei in Serie geschalteter Airlift-Schlaufenreaktoren, erprobten **Klein et al., 1990**, erfolgreich. Die Verfahrensoptimierung wurde mit Modellabwässern im Labormaßstab durchgeführt. Es erwies sich als vorteilhaft, die relativ leicht abbaubaren Stoffe, organische Säuren, Phenol und Cresole, in einer ersten Stufe, die als Suspensionsreaktor ohne Trägermaterial betrieben wurden, zu eliminieren. In der zweiten Stufe, die mit Aktivkoks als Trägermaterial betrieben wurde, können dann die schwer abbaubaren Verbindungen, polymethylierte Phenole, Chinoline, Pyridine und Rhodanid, abgebaut werden. Der Aktivkoks, der biologisch regeneriert wird, ist in der Lage, Stoßbelastungen durch Adsorption abzufangen, und so inhibitorische Effekte durch hohe Phenolkonzentrationen zu reduzieren. Die mit synthetischen Abwässern gewonnenen Erkenntnisse ließen sich auf Pilotanlagen, die mit realem Abwasser betrieben wurden, übertragen.

Die größten Erfolge in der biologischen Reinigung von Abwasser einer Teerraffinerie wurde ebenfalls durch eine Immobilisierung von Biomasse erzielt. **Höke, 1987**, gelang die Immobilisierung einer Mischkultur auf Sand in einem Airlift-Schlaufenreaktor im Labormaßstab. Dabei konnte er ein Modellabwasser, das N-Basen und Xylenole enthielt, zu 70 - 75 % des TOC reinigen. Er erreichte eine Biomassekonzentration von 5 - 6 g/l TS und konnte die Verweilzeit auf  $t_v = 2,2$  h verringern. Als Vorteile der Zweistufigkeit werden u.a. die hohe Prozeßstabilität und die weitgehende Schadstoffelimination genannt. In einer zweistufigen halbtechnischen Anlage, die aus zwei Airlift-Schlaufenreaktoren besteht, wobei nur die zweite Stufe mit Trägermaterial betrieben wird, konnte ein komplexes Aromatengemisch eines Teerraffinerieabwassers in 9 - 13 h weitgehend gereinigt werden. Dabei war die Verweilzeit in der zweiten Stufe geringer als in der ersten Stufe, so daß die Raumbelastung annähernd gleich blieb und in der zweiten Stufe durch die kurze Verweilzeit ein Selektionsdruck auf die Mikroorganismen ausgeübt wurde, der zum Aufwachsen auf dem Trägermaterial führte (**Hüppe et al., 1990**). Mit mikrobiologischen Methoden konnten aus der zweiten Stufe der Pilotanlage Bakterien isoliert werden, die in der Lage waren, die problematischen Stickstoffbasen als einzige C und N-Quelle in Schüttelkolben abzubauen (**Höke und Hempel, 1990**).

Nachdem bisher nur Verfahren ohne Stickstoffelimination (Denitrifikation) vorgestellt wurden, folgen nun die Beschreibungen zweier Verfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation. **Melcer et al., 1984**, führten Versuche im Pilotmaßstab zur biologischen Behandlung von Abwasser durch, das sich zu 25 % aus Kokereiabwasser und zu 75 % aus Quentschwasser eines Hochofenbetriebes zusammensetzte. Bei den Reaktoren handelte es sich um zweiphasige Wirbelschichtreaktoren mit Quarzsand als Trägermaterial und getrenntem Schlammsystem. Die erste Stufe wurde anoxisch betrieben, um das rückgeführte Abwasser zu denitrifizieren. Bei einer Verweilzeit von weniger als fünf Stunden erzielten sie eine weitgehende Elimination an anorganischen Stickstoffverbindungen (100 mg/l-N), Phenolen (100 mg/l), Rhodanid (200 mg/l), Cyanid (5 mg/l) und organischem Kohlenstoff (250 mg/l TOC bzw. 750 mg/l CSB). Eine externe Zugabe einer C-Quelle für die Denitrifikation war hier nicht notwendig. Ebenfalls ein Verfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation zur biologischen Behandlung von Kokereiabwasser, das als zweistufige Rührkesselskaskade im Labormaßstab mit einem Einschlammssystem betrieben wurde, war der Untersuchungsgegenstand von **Beccari et al., 1984**. Das Abwasser enthielt eine extrem hohe Konzentration an Ammonium, das nicht durch Dampfdestillation entfernt wurde und mußte daher 1:5 verdünnt werden. Anschließend gelang bei einer Gesamtverweilzeit von 48 h ein weitgehender Ammonium-, Phenol- und Rhodanidabbau. Die Denitrifikation ist nicht vollständig, da es an organischen Verbindungen in Relation zum gebildeten Nitrat mangelt.

### 3.2.1 Abwässer der petrochemischen Industrie

Ölraffinerien reinigen ihr Abwasser, das die unerwünschten Produkte, die bei der Verarbeitung des Öls entstehen, aufnimmt, ebenfalls in konventionellen Belebungsanlagen (**Racine, 1971** und **Ewing, 1971**). Besonders problematisch erwies sich die Belastung des Abwassers mit Phenolen, die die inhibitorische Potenz von Raffinerieabwasser darstellen (**Rebhun und Galil, 1988**). Eine gute Zusammenfassung über den aktuellen Stand der Abwasserbehandlung von Raffinerien gibt **Tyagi, 1991**. Eine Immobilisierung der Biomasse führte zu einer Verbesserung und Stabilisierung

des biologischen Abbaus. In einer vierstufigen Kaskade von Rotationsscheibentauchkörperreaktoren im Labormaßstab konnte Biomasse an Polyurethanschaumstoff immobilisiert werden, wodurch der Abbau verbessert werden konnte, weil zwei Probleme des Belebtschlammverfahrens reduziert werden konnten. Die Reaktoren blieben stabil gegenüber Stoßbelastungen, weil sie diese adsorptiv puffern konnten, und langsamwachsende Mikroorganismen mit einem spezifischen Abbaupotential konnten im System gehalten werden, da ihr Austrag durch abtreibende Biomasse reduziert wurde. So erreichten sie eine CSB-Reduktion von 80 % und eine Phenol- und  $\text{NH}_4^+$ -Reduktion von 95 % bei einer Verweilzeit von 5 bis 7 h.

## 4 Einsatz von Ozon zur chemischen Oxidation von Wasserinhaltsstoffen

Mitunter ist es nicht möglich, einen organischen Schadstoff rein biologisch abzubauen, oder es verbleibt eine nicht akzeptable Restkonzentration, die mit biologischen Verfahren nicht weiter reduziert werden kann. Wenn man auch auf die Produktion von Reststoffen, die bei Verwendung von Adsorptionsverfahren oder thermischen Trennverfahren anfallen und dann erneut aufgearbeitet werden müssen, verzichten will, bleibt die Möglichkeit der chemischen Oxidation der Schadstoffe. Hierfür gibt es neben der Verbrennung des Abwassers, die natürlich nur bei hochkontaminiertem Wasser direkt angewendet würde, verschiedene naßchemische Oxidationsverfahren. Man kann starke Oxidationsmittel (z.B. Ozon oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Sauerstoff bei hohem Druck und Temperatur oder eine anodische Oxidation anwenden. Darüber hinaus kann die Wirkung noch durch Katalysatoren und UV-Strahlung gesteigert werden. Über diese relativ neuen Verfahren ist bisher noch wenig berichtet worden. In der vorliegenden Arbeit wurden nur Versuche unter Einsatz von Ozon durchgeführt, so daß im folgenden nur über den Einsatz von Ozon berichtet wird.

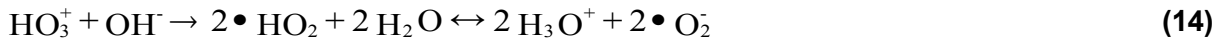
### 4.1 Reaktionsmechanismen des Ozons mit Wasserinhaltsstoffen

Untersuchungen zur Oxidation organischer Verbindungen sind hauptsächlich für aromatische Kohlenwasserstoffe veröffentlicht worden. Aliphatische Verbindungen werden viel schlechter und nur mit radikalischen Mechanismen angegriffen (**Anbar et al., 1966**). **Gilbert, 1977** und **Weil et al., 1977**, stellen drei Mechanismen der Reaktion von Ozon mit organischen Verbindungen zusammen:

1. Aromatische Verbindungen werden mit Ozon zuerst hydroxyliert. Nach einem elektrophilen Angriff des Ozons kommt es spontan zu einer Sauerstoffabspaltung.
2. Ozon reagiert mit einer C-C-Doppelbindung, aber auch mit aromatischen Strukturen, die durch den Mechanismus 1 vorbereitet wurden, durch eine Cycloaddition zu einem Fünfring. Anschließend kommt es zu Umlagerungsreaktionen, die zur Spaltung der ehemaligen Doppelbindung führt (Ringöffnung bei Aromaten). Der Mechanismus ist nach Criegee benannt. In Wasser entsteht neben einer Carbonylverbindung ein Hydroxyperoxid, das sich durch eine Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  in eine Carbonylverbindung bzw. in eine Carbonsäure stabilisiert.
3. Ozon zerfällt in Wasser in  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  und  $\text{O}_2\cdot$ -Radikale. Dieser Vorgang ist sehr kompliziert und hängt von vielen Parametern ab (pH-Wert, Salzgehalt, Scavenger, Promotoren usw.). Die Radikale reagieren relativ unspezifisch und schnell mit reduzierten Verbindungen. Auf diese Weise können auch gesättigte Verbindungen oxidiert werden. Radikale können natürlich auch mit Aromaten durch eine elektrophile Addition reagieren.

Die Geschwindigkeit und der Mechanismus der Oxidation unterscheiden sich aber erheblich. So ermittelten **Hoigné und Bader, 1983a**, Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion von Ozon mit verschiedenen organischen Verbindungen, die sechs Dekaden abdeckten. Eine Radikal-

reaktion wurde hier durch die Zugabe von Radikalfängern (Scavenger) verhindert, so daß nur die beiden ersten Mechanismen wirkten. Die Radikalreaktion verläuft i.d.R. viel schneller und unspezifisch. Sie wird durch den Selbstzerfall des Ozons in Wasser eingeleitet (**Weil et al., 1977**):



Wie an Gl. 13 zu erkennen ist, sind die Hydroxylionen am Einleiten der Radikalbildung beteiligt. Im sauren pH-Bereich ist ihre Konzentration so gering, daß kaum Radikale gebildet werden. Die Hydroxylradikale sind so reaktiv, daß sie mit fast allen Verbindungen reagieren. Handelt es sich um Reaktionspartner, die ihren so erworbenen Radikalcharakter nicht auf elementaren Sauerstoff übertragen können, wirken sie als Radikalfänger (Scavenger). Die radikalische Kettenreaktion wird verzögert. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um die Salze der Kohlensäure, tertiäre Alkohole und Alkylgruppen (**Stahelin und Hoigné, 1985**). Wenn die Verbindungen, die mit den Hydroxylradikalen reagieren, ihren radikalischen Charakter auf Sauerstoff übertragen können, entsteht wieder das Anion des Hydroperoxylradikals (Gl. 13), das dann wieder mit Ozon reagieren kann (Gl. 16). Auf diese Weise wird die Radikalbildung beschleunigt. Verbindungen, die diese Eigenschaft besitzen, nennt man Promotoren. Promotoren sind z.B. Ameisensäure, Methanol und Phosphat. Der detaillierte Reaktionsmechanismus mit Angabe der sehr hohen Geschwindigkeitskoeffizienten ist bei **Stahelin und Hoigné, 1985**, ausführlich dargestellt.



Für die Behandlung von biologisch vorbehandeltem Wasser ist der pH-Wert und der Carbonatgehalt neben den unerwünschten organischen Inhaltsstoffen zu beachten. Bei diesem Wasser liegt ein pH-Wert um den Neutralpunkt (6-9) vor. In diesem Bereich ist in reinem Wasser die Hydroxylionenkonzentration so hoch, daß ein schneller Zerfall des Ozons über Radikale einsetzt. Organische Inhaltsstoffe werden dann unspezifisch und schnell oxidiert. Desweiteren beeinflusst der pH-Wert auch das Dissoziationsgleichgewicht zahlreicher Verbindungen (Phenole, Säuren und Basen). Es konnte gezeigt werden, daß Ozon mit den dissoziierten Anteilen um Zehnerpotenzen schneller reagiert, als mit den undissoziierten (**Hoigné und Bader, 1983a**). Carbonat ist bei den mittleren pH-Werten in einem biologisch vorbehandelten Wasser immer vorhanden. So werden dem System ständig Hydroxylradikale entzogen, ohne daß sie zur Oxidation der organischen Inhaltstoffe herangezogen werden.

Viele Reaktionen mit Ozon bzw. die Radikalreaktionen verlaufen sehr schnell. Es kann daher leicht zu einer Limitierung aufgrund kleiner Ozonkonzentrationen kommen, wenn der Stofftransport des Ozons über die Phasengrenzfläche flüssig/gas zu klein ist.



UV-Strahlung wird im Abwasserbereich meist in Kombination mit Ozon oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingesetzt. Der wesentliche Effekt der UV-Strahlung besteht darin, radikalische Reaktionen in Gang zu setzen (**Thiemann, 1987**). So ist es auch nicht verwunderlich, daß die Reaktionen schneller ablaufen, als wenn nur Ozon vorhanden ist (**Peyton et al., 1982**). In reinen wäßrigen Lösungen liefert Ozon mit UV-Strahlung  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wobei  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Ozon sofort weiter über radikalische Kettenreaktionen reagiert. Wenn noch organische Substanzen und Sauerstoff vorhanden sind, ist die Bildung von Peroxiden mit Hilfe der UV-Strahlung der bedeutendste Mechanismus, wobei die Peroxide mit dem Ozon reagieren (**Peyton et al., 1982**).

Die Umsetzung von in Wasser gelösten PAK mit Ozon erfolgt nicht bis zu Kohlendioxid und Wasser. **Meineke und Klamberg, 1978a+b**, fanden, daß sich Oxalsäure und Phthalsäure anreichern, die nicht weiter oxidiert werden. Es werden auch mehrfach carboxylierte Benzole gefunden. **Corless et al., 1990**, konstatierten einen schnellen Umsatz von Pyren mit Ozon. Dabei verwandten sie relativ hohe Dosen an Ozon, hatten aber Schwierigkeiten, Oxidationsprodukte nachzuweisen. **Dreher und Klamberg, 1988**, untersuchten die Reaktion von PAK mit Ozon. Da sich die PAK schlecht in Wasser lösen, war die Zugabe von Chloroform und Methanol erforderlich. Sie stellten fest, daß die PAK sehr schnell mit Ozon reagieren, aber die Reaktionsprodukte nicht. Daher waren sie in der Lage, diese zu messen. Als Reaktionsprodukt entstehen Carbonsäuren, die mit Hydroxyl- und Ketogruppen versehen sind. Über die Ozonierung von Acenaphthen und Acenaphthylen in Wasser, Methanol und Hexan berichten **Chen et al., 1979**. Sie stellen ebenfalls eine Carboxylierung der PAK fest. Hexan bleibt unbeteiligt an dem Oxidationsvorgang, während Methanol mit Ozon und Reaktionsprodukten reagiert.

Die Ozonierung von Phenolen ist von **Singer und Gurol, 1983**, ausführlich untersucht worden. Die Reaktion von Phenol mit Ozon verläuft sehr schnell. Im sauren Bereich dominiert die dipolare Cycloaddition, die zu Musconsäure führt. Ein elektrophiler Angriff, der zu Hydroxybenzolen führt, spielt eine untergeordnete Rolle. Die Musconsäure wird dann weiter zu Ameisensäure und Oxalsäure oxidiert. Bei steigenden pH-Werten wird dann vermehrt Catechol und Hydrochinon gebildet. Die Reaktion verläuft dann radikalisch, viel schneller und unspezifischer, so daß die TOC-Elimination verbessert wird. **Gurol und Singer, 1983**, entwickelten ein kinetisches Modell, das die Phenol-umsetzung mit Ozon beschreibt. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten hoch sind, muß der Stofftransport mit berücksichtigt werden, da er oft geschwindigkeitslimitierend ist. Der volumetrische Stoffübergangskoeffizient  $k_L a$  Ozon/ $\text{H}_2\text{O}$  ist auch von der Phenolkonzentration abhängig. Nachdem festgestellt wurde, daß das Verhältnis  $(k_L a)_{\text{O}_2} / (k_L a)_{\text{O}_3}$  2 1,2 beträgt, und sie die Abhängigkeit des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten  $(k_L a)_{\text{O}_3}$  von der Phenolkonzentration ermittelt hatten, konnten sie diesen berücksichtigen. So konnten sie eine bedeutende Steigerung der Eliminationsgeschwindigkeit von Phenol mit Ozon bei einem pH-Wert von 3 mit einer Vergrößerung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten sowie einer Erhöhung der Ozonkonzentration in der Gasphase demonstrieren. Hieraus leiteten sie ab, daß der Vorgang der direkten Reaktion von Ozon mit Phenol nicht in der Grenzschicht abläuft. Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer weiteren Steigung der Phenolumsatzgeschwindigkeit. Da die Ozonkonzentration beim Vorhandensein von Phenol in der flüssigen Phase sehr gering ist, würde man bei einem stofftrans-

portlimitierten Prozeß keine Erhöhung erwarten. Die Radikale reagieren aber um Zehnerpotenzen schneller mit Phenol, so daß es zu einer Grenzschichtreaktion kommt, die mit diesen einfachen Modellen nicht zu erfassen ist. Methylierte Phenole reagieren noch schneller mit Ozon bei niedrigen pH-Werten (**Gurol und Vatistas, 1987**). Durch eine Erhöhung des pH-Wertes gleichen sich die Geschwindigkeiten auf einem höheren Niveau an. **Hoigné und Bader, 1983a**, berichten über den Substituenteneffekt bei der Oxidation mit Ozon. Sie konstatieren eine Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit durch Substituenten (Methyl-), die einen positiven induktiven Effekt ausüben, und eine Verminderung der Umsatzgeschwindigkeit durch Substituenten (Chlor-, Nitro...), die einen negativen induktiven Effekt ausüben. Die chlorierten und nitrierten Phenole werden aber auch mit hoher Geschwindigkeit oxidiert. Der Substituenteneffekt macht sich erst bei niedrigen pH-Werten bemerkbar, da der  $pK_S$ -Wert dieser Verbindungen deutlich unter dem von Phenol liegt (**Hoigné und Bader, 1983b**). Für substituierte Phenole stellten **Hoigné und Bader, 1983a**, fest, daß ihre Reaktionsgeschwindigkeit mit Ozon solange mit dem pH-Wert steigt, bis der pH-Wert ihren  $pK_S$ -Wert erreicht. **Singer und Gurol, 1983**, konstatieren ebenfalls eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit von Ozon mit Phenolen bei steigenden pH-Werten, was sie auf das Einsetzen massiver Radikalreaktionen sowie den Anstieg der Phenolatkonzentration zurückführen. Die Kombination von Ozon mit UV-Strahlung bringt in diesem Fall keinen Geschwindigkeitsvorteil, weil die Phenolationen als Promotoren wirken, aber sie ist überlegen, wenn es um die Eliminierung des TOC geht.

Ergebnisse zur Behandlung von Problemabwässern durch eine ausschließliche Ozonierung liegen bisher noch nicht vor. Weil dieses Verfahren sehr teuer ist, wird es nur als Teilschritt, z.B. zur Behandlung biologisch vorgereinigter Abwässer, eingesetzt (vgl. Kap. 4.3).

## 4.2 Verbesserung des biologischen Abbaus durch Ozonierung

Der positive Einfluß der Ozonierung auf den nachfolgenden biologischen Abbau wurde zuerst, eher zufällig, bei der Aufbereitung von Trinkwasser festgestellt. Die Verschmutzung der Oberflächen-gewässer, die zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden, führte zu der Notwendigkeit, organische Stoffe durch Aktivkoksadsorption herauszuholen. Da eine Verkeimung des Trinkwassers verhindert werden muß, wurde Chlor zugegeben. Dabei werden allerdings chlororganische Verbindungen gebildet, die sehr unerwünscht sind. Als Alternative wurde speziell in Europa Ozon eingesetzt. Man versprach sich durch die Ozonierung eine Verkleinerung der Molekülgröße, die zu einer verbesserten Adsorptionsfähigkeit führte. Nachteilig wirkt sich die einhergehende Vergrößerung der Polarität der Verbindungen aus, so daß die Ozonmenge optimiert werden muß (**Argo, et al., 1980**). Man stellte aber fest, daß sich die Standzeiten der Aktivkoksadsorber wesentlich verlängern, was eindeutig auf biologische Aktivität zurückzuführen ist. (**Guirguis et. al., 1980** und **Miller et al., 1982**). Dafür ist ein Ozonbedarf von 3 kg  $O_3$ /kg CSB erforderlich (**Argo, et al., 1980**). Dieses Verfahren wurde auch erfolgreich zur Nachreinigung biologisch behandelter Industrieabwässer eingesetzt. **Gilbert, 1987**, untersuchte an 28 aromatischen Einzelsubstanzen die Verbesserung des biologischen Abbaus ihrer Oxidationsprodukte. Dabei stellte er speziell für aromatische Verbindungen fest, daß die Oxidationsprodukte gut abbaubar sind, wenn schon eine weitgehende chemische Oxidation stattgefunden hat.

Als Kenngröße für eine gute Abbaubarkeit gibt er das Verhältnis der Schadstoffkonzentration gemessen als biologischer Sauerstoffbedarf ( $BSB_5$ ) und derselben gemessen als gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) an ( $c_{BSB}/c_{DOC} > 0,4$ ). Dabei ist das Verhältnis der Schadstoffkonzentration gemessen als chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) zum DOC, von 3 für die Ausgangssubstanzen auf 1,5 für die Oxidationsprodukte gefallen.

Aromatische Verbindungen waren auch der Untersuchungsgegenstand von **Légube et al., 1977**. Sie stellten fest, daß die Ozonierung von Aromaten zu aliphatischen Säuren und Aldehyden führt, die dann nicht weiter von Ozon angegriffen werden, aber i.d.R. biologisch gut abbaubar sind. Die Verbesserung hängt auch von der eingesetzten Ozonmenge ab. Die Ringspaltung erfolgt schnell, aber dabei entstehen auch Stoffe, die den biologischen Abbau hemmen. Erst eine weitere Ozonierung führt zu den gewünschten Ergebnissen.

Die Ozonierung von Chlorphenolen führt zu besser abbaubaren Produkten. Das liegt an der Chloridfreisetzung, die allerdings simultan zu anderen Oxidationsmechanismen abläuft. **Gilbert, 1974**, erreicht eine nahezu vollständige Chloridfreisetzung bei Mono-, Di- und Trichlorphenolen, die mit einer TOC-Elimination von 20 % und einer CSB-Elimination von 50 % einhergingen. Dafür betrug der Ozonbedarf 3,8 - 4,6 kg  $O_3$ /kg Chlorphenol. Schwierig war nur die Eliminierung von Chlorsubstituenten in ortho-Stellung, die bedingt durch den negativen induktiven Effekt, erst zu einem späteren Zeitpunkt abgespalten wurden.

**Mohammed und Smith, 1992**, untersuchten den Einfluß der Ozonierung auf den nachfolgenden biologischen Abbau mit adaptierten Mischkulturen in einem Abwasser der Zellstoffindustrie. Bei der Verwendung des unbehandelten Abwassers konnte bei Ozondosen von 50 mg/l bzw. 100 mg/l kein Einfluß auf den nachfolgenden biologischen Abbau festgestellt werden. Abwasser nach der biologischen Reinigungsstufe konnte nach der Ozonierung sowohl schneller als auch weitgehender biologisch nachbehandelt werden.

Es können auch Produkte entstehen, die schlechter biologisch abbaubar und toxischer sind als die Ausgangsprodukte. **Seignez, et al., 1991**, berichten von der elektrochemischen Oxidation von Phenol. Die Auswirkung der Oxidationsprodukte auf die Atmungsaktivität von Belebtschlamm war das Maß für die Toxizität. Die meisten Oxidationsprodukte sind weniger toxisch als das Ausgangsprodukt. Es entstehen aber auch Benzochinone, die toxischer sind. Ist die Oxidation weit fortgeschritten, ist kein toxischer Effekt mehr feststellbar.

### 4.3 Einsatz von Ozon zur Behandlung von Problemabwässern

Während Ozon in der Trinkwasseraufbereitung und zur Desinfektion von Abläufen biologisch arbeitender Abwasserbehandlungsanlagen häufig Verwendung findet, wird über den Einsatz von Ozon zur Oxidation von Abwasserinhaltsstoffen nur selten berichtet. Die erste Anlage die Ozon zur Abwasserbehandlung verwendete, diente zur Entfernung von Cyaniden. So wurde bereits 1957 von der Firma Boing in Wichia, Kansas, eine technische Anlage zur Nachbehandlung von vorgereinigtem Abwasser, das Cyanide und Phenole enthielt, errichtet. In [Tab. A10](#) sind einige Ergebnisse zur Behandlung von Abwässern mit Ozon zusammengestellt. **Streeblin et al., 1980**, reinigten ein Abwasser der Elektroindustrie, das eine extrem hohe Cyanidkonzentrationen von

12000 mg/l enthielt, in einer dreistufigen Rührkesselskaskade die mit ozonhaltigem Sauerstoff begast wurde. In der zweiten und dritten Stufe wurde zusätzlich UV-Licht eingesetzt. Bei einer Verweilzeit von 65 h erreichten sie eine weitgehende Cyanidumsetzung. Freies Cyanid war bereits nach der ersten Stufe oxidiert, während die komplex gebundenen Cyanide erst durch den Einsatz von Ozon und UV-Licht oxidiert wurden. **Mudder und Whitelock, 1984**, betrieben eine Pilotanlage zur Ozonierung eines Prozeß- und Grundwassers eines Minenbetriebes. In einer Füllkörperkolonne konnten sie bei einer Verweilzeit von 2,5 h freies Cyanid und Thiocyanat umsetzen. Komplex gebundenen Cyanide wurden nicht oxidiert.

Im Wassertank von Agrarflugzeugen, die Pesticide versprühen, verbleibt ein nicht unerheblicher Teil an Wasser mit hoher Pesticidkonzentration. Dieses Wasser muß entsorgt werden. **Kearney et al., 1984**, berichten über eine Erprobung einer mobilen Anlage zur Ozonierung und Bestrahlung mit UV-Licht solcher Abwässer im Batchprozeß. Sie zeigten, daß 90 % des 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure bei einer Konzentration von 1086 mg/l in 4 h bei einer Kombination von Ozon und der Bestrahlung mit einem Niederdruck-UV-Strahler vollständig oxidiert werden konnte. Um Atrazin umzusetzen mußte ein Mitteldruck-UV-Strahler eingesetzt werden. So gelang es eine Konzentration von 1200 mg/l Atrazin in 0,5 h zu 90 % zu oxidieren.

**Nagel, 1982**, setzte Ozon erfolgreich zur Reinigung von mit Mineralölprodukten und Cyanid verunreinigtem Grundwasser ein. Dazu wurde das Grundwasser gefördert, in einem Ozonadsorber mit 1,5 - 3,5 mg/l  $O_3$  versetzt und anschließend wieder infiltriert. Dabei wurde das Cyanid zersetzt und die anderen organischen Stoffe dann im Boden mikrobiell umgesetzt. In einer Pilotanlage, die aus zwei in Serie geschalteter Bläsensäulen, die mit ozonhaltiger Luft begast wurden, bestanden, behandelten **Hostomská und Van\_\_ek, 1993**, ein mit leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen kontaminiertes Grundwasser. Bei einer gesamten Verweilzeit von 0,5 h in der Pilotanlage, wobei 10 min auf die erste und 20 min auf die zweite Stufe fielen, und einer deutlich überstöchiometrischen Ozondosierung gelang die Elimination von Dichlorethen (DCE) und Trichlorethen (TCE) nahezu vollständig. Tetrachlorethen (PCE) konnte nur zu 90 % entfernt werden. **Duguet et al., 1993**, betrieben eine Pilotanlage zur Ozonierung und anschließender biologischer Behandlung von mit Chlornitrobenzolen kontaminiertem Grundwasser. Zur Ozonierung verwandten sie zwei in Serie geschaltete Blasensäulen, die mit ozonhaltiger Luft begast wurden. In die zweite Stufe wurde zusätzlich Wasserstoffperoxid dosiert, um die OH-Radikalkonzentration zu erhöhen. Bei einer Verweilzeit von 20 min konnten die Chlornitrobenzole bei einer Zulaufkonzentration von ca. 2 mg/l zu über 99 % entfernt werden. Hierfür mußten 8 mg/l Ozon und 3 mg/l  $H_2O_2$  aufgewendet werden. Zur biologischen Nachreinigung wurden biologisch aktive Sand- und Aktivkoksfilter getestet. Die Qualität des Grundwassers wurde nur von Aktivkoksfilter bei einer Verweilzeit von 15 min verbessert. Die Konzentration der Chlornitrophenole war in seinem Ablauf unterhalb der Nachweisgrenze von 1 µg/l. Die Autoren führen dies auf eine biologische Aktivität im Aktivkoksfilter zurück und schließen eine Adsorption aus, was bei einer Betriebszeit von drei Monaten allerdings gewagt ist.

Um die Grenzwerte nach den Stand der Technik bei der Behandlung von Deponiesickerwässern einhalten zu können, müssen neben den biologischen Verfahren zur Stickstoff- und CSB-Entfernung noch weitere Verfahren eingesetzt werden. Hierfür bieten sich die chemische Oxidation

mit Ozon und eine zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht an. **Theilen, 1991**, behandelte ein biologisch vorbehandeltes Deponiesickerwasser, das 1000 bis 1500 mg/l CSB enthielt, im Batchprozeß, bei dem das Sickerwasser im Keislauf durch einen Ozonabsorber und anschließend durch einen Fotoreaktor geleitet wurde. Die Geschwindigkeit der Schadstoffumsetzung im Pilotmaßstab war durch die Leistung des Ozongenerators begrenzt. Er stellte fest, daß bei einer Ozondosis von 2,5 g O<sub>3</sub>/g CSB die Grenzwerte der Indirekteinleitungsverordnung und bei einer Ozondosis von 4,5 g O<sub>3</sub>/g CSB die Grenzwerte der Direkteinleitungsverordnung eingehalten werden können. Die AOX-Elimination war allerdings unbefriedigend. **Leitzke, 1992**, untersuchte die Behandlung von Deponiesickerwasser verschiedener Hausmülldeponien vor und nach einer biologischen Vorreinigung. Hierfür leitete er das Sickerwasser durch eine erste Stufe, die mit ozonhaltigem Sauerstoff unter erhöhtem Druck betrieben wurde und anschließend durch eine zweite Stufe, in der das Sickerwasser mit UV-Licht bestrahlt wurde. Bei einer Verweilzeit von 4 h und einem spezifischen Ozonbedarf von 2,25 g O<sub>3</sub>/g CSB erreicht er eine CSB- und AOX-Elimination von 80 %. Wird das Abwasser erneut biologisch behandelt, können Qualitäten erreicht werden, die eine direkte Einleitung in den Vorfluter ermöglichen.

Kommunale Kläranlagen, die einen hohen Anteil an Industrieabwässern verarbeiten müssen, haben oft Schwierigkeiten die geforderten Ablaufqualitäten zu erzielen. Oft muß eine dritte Reinigungsstufe nachgeschaltet werden. **Gough, 1993**, berichten von Betriebsergebnissen einer kommunalen Kläranlage, die einen hohen Anteil an farbstoffhaltigem Abwasser einer Textilfärberei verarbeiten mußte. In einer dreistufigen Kaskade, die mit ozonhaltiger Luft begast wurde, konnte bei einer Verweilzeit von 30 min die Farbstoffkonzentration auf die erforderlichen Grenzwerte gesenkt werden. Hierfür mußte 15 mg/l O<sub>3</sub> eingetragen werden. Weitere organische Inhaltstoffe wurden hierbei allerdings nicht entfernt. **Toffani und Richard, 1993**, konzipierte eine dritte Reinigungsstufe für eine kommunale Kläranlage, die die hohen Farbstoff- und Detergentienkonzentration, die durch Einleitungen von Textilbetrieben verursacht wurde, nicht beherrschen konnte. Der wirtschaftlichste Weg zur Lösung dieser Proble war angeblich eine Ozonierung der Klärwerkabläufe und nicht eine Reduzierung der Einleitungen der Textilbetriebe. Sie konzipierten hierfür eine vierstufige Kaskade, die mit ozonhaltigem Sauerstoff begast wurde. Aus Pilotuntersuchungen folgerten sie, daß bei einer Verweilzeit von 1 h und einem Ozoneitrag von 13 g O<sub>3</sub>/g Detergent eine Detergentkonzentration von 1 mg/l bei ca. 50 %iger CSB-Reduktion und 80 %iger Farbreduktion erreicht werden kann.

Der Einsatz von Ozon zur Abwasserreinigung scheitert oft an den sehr hohen Investitionskosten. So ist der biologische Abbau von Wasserinhaltsstoffen die preiswerteste Alternative. Erst in Anschluß daran werden weitere Verfahrensschritte erwogen. Dabei sind die entstehenden Reststoffe (Fällungsschlämme, beladener Aktivkoks...) aber auch die Investitions- und Betriebskosten zu beachten. Bei der Anwendung von Ozon schlagen die hohen Kosten für die Ozongeneratoren sehr zu Buche, zumal auch für Spitzenlasten eine ausreichende Kapazität zu gewährleisten ist. So verwarfen **Fischer et al., 1981**, der Einsatz von Ozon schon im Vorfeld bei der Auswahl eines Verfahrens zur Reinigung von Gichtgaswaschwasser eines Hochofenbetriebes mit schwankender Cyanidkonzentration, weil mit zu hohen Investitionskosten für die Ozongeneratoren gerechnet wurde.

## 5 Ziele der eigenen Untersuchungen

In der Literatur werden verschiedene biologisch arbeitende Verfahren zur Reinigung von Abwässern mit problematischen Inhaltsstoffen beschrieben. Dabei konnte das Reinigungsziel mit dem Belebtschlammverfahren oft nicht erreicht werden. Daher wurden Reaktoren entwickelt, in denen eine Immobilisierung der Biomasse gelingt, wodurch auch langsamwachsende Mikroorganismen im Reaktor gehalten werden können. Mit diesen Reaktoren wurden dann beachtliche Reinigungsleistungen erzielt. Allerdings waren oft lange Adaptionszeiten erforderlich bis die Reaktoren die hohen Stoffumsätze bei hohen Abbaugraden erreichten. Auch konnten Betriebsstörungen die den Abbau verschlechterten, nicht vermieden werden. Um dem entgegenzuwirken, wurde den Bioreaktoren speziell in der chemischen Industrie Aktivkoks zugesetzt, um die nicht abbaubaren Schadstoffe adsorptiv zu binden. Eine weitere Möglichkeit der Eliminatuion der nicht abbaubaren Schadstoffe stellt die naßchemische Oxidation mit  $O_2$ ,  $O_3$  und/oder UV-Strahlung bzw.  $H_2O_2$  dar. Erfolgt eine weitgehende Oxidation entstehen so keine Schadstoffkonzentrate, die dann andersweitig entsorgt werden müssen. Erst in den letzten drei Jahren werden biologisch arbeitende Verfahren mit naßchemischer Oxidation kombiniert.

Das Hauptziel der durchgeführten Untersungen lag in der Erprobung eines Verfahrenskonzeptes, das biologische Verfahren mit chemisch-physikalischen Verfahren kombiniert. Die Untersuchungen wurden an einer vierstufigen Laborversuchsanlage durchgeführt, wobei als dritte Stufe eine Ozonreaktor eingesetzt wurde. Es wurden drei Ab- bzw. Grundwässer eingesetzt. Folgende Fragestellungen wurden aufgegriffen:

1. Gelingt es kontaminierte Grundwässer und Prozeßwässer der Altlastensanierung weitgehend biologisch zu Reinigen?
2. Auf welche Mechanismen ist die Schadstoffreduktion in den Bioreaktoren zurückzuführen (Abbau, Stripping, Adsorption und Abzug von Überschußschlamm)?
3. Kann die Vollständigkeit des Abbaus durch die Messung von Summenparametern (CSB, TOC) verfolgt werden?
4. Wie weit kann die Verweilzeit bei gleichzeitigem weitgehendem Schadstoffabbau verringert werden?
5. Läßt sich die Abbauaktivität im Bioreaktor durch On-line-Messungen verfolgen?
6. Können die persistenen Restverunreinigungen nach der biologischen Behandlung durch eine Ozonierung dem nachfolgenden Abbau zugänglich gemacht werden?
7. Welcher Energieaufwand ist hierfür nötig?

## 6 Material und Methoden

### 6.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Laborversuchsanlage besteht aus vier in Serie geschalteten Reaktoren (Abb. 15). Bei der ersten Stufe handelt es sich um einen **Airlift-Schlaufensuspensionsreaktor** (ASSR) mit einem Feststoffabscheider am Reaktorkopf, der mit und ohne Trägermaterial (Aktivkoks, Sand) betrieben werden kann.

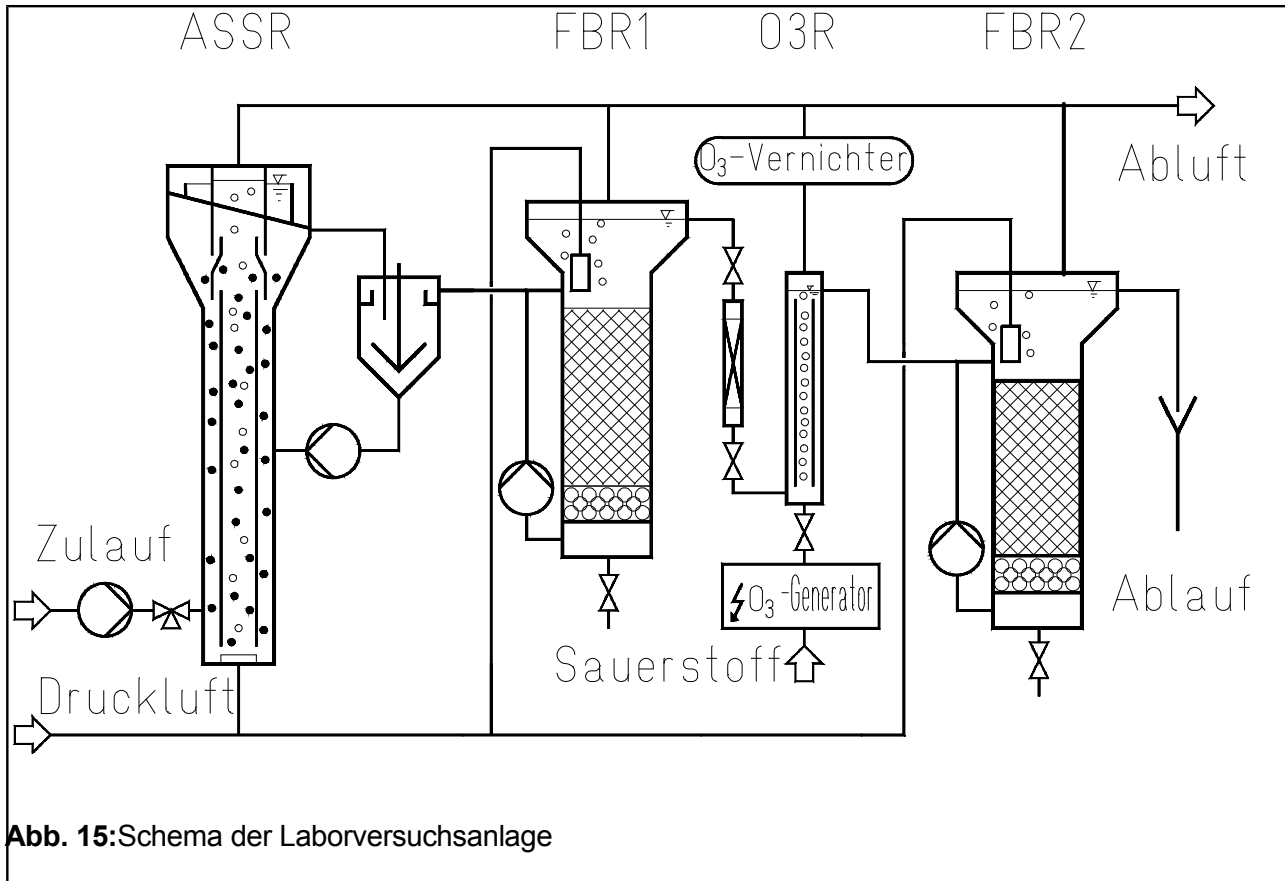


Abb. 15: Schema der Laborversuchsanlage

Die Belüftung erfolgt über eine perforierte Gummimembran, die sich unterhalb des coaxial angebrachten Zentralrohres des Reaktors befindet. Dadurch kommt es zu einer Schlaufenströmung, die im Zentralrohr aufwärts und zwischen Zentral- und Außenrohr abwärts gerichtet ist. Der Leistungseintrag über die Druckluft ist ausreichend, um eine gute Durchmischung des Reaktors zu gewährleisten. Der Leistungseintrag als Funktion des Begasungsvolumenstroms ist dimensionsloser Form in Abb. 3 dargestellt. Eine Korrelation der Meßwerte liefert folgenden Zusammenhang:

$$\left( \frac{P}{V} \right)^* = 1,7 \cdot 10^6 (\dot{V}^*)^{1,22} \quad (17)$$

wobei folgende Definition für den dimensionslosen Leistungseintrag

$$\left(\frac{P}{V}\right)^* = \frac{P}{V_R \rho} (g^4 \nu)^{-\frac{1}{3}} \quad (18)$$

mit  $V_R$  als Reaktorvolumen,

$\rho$  als Dichte des Fluids,

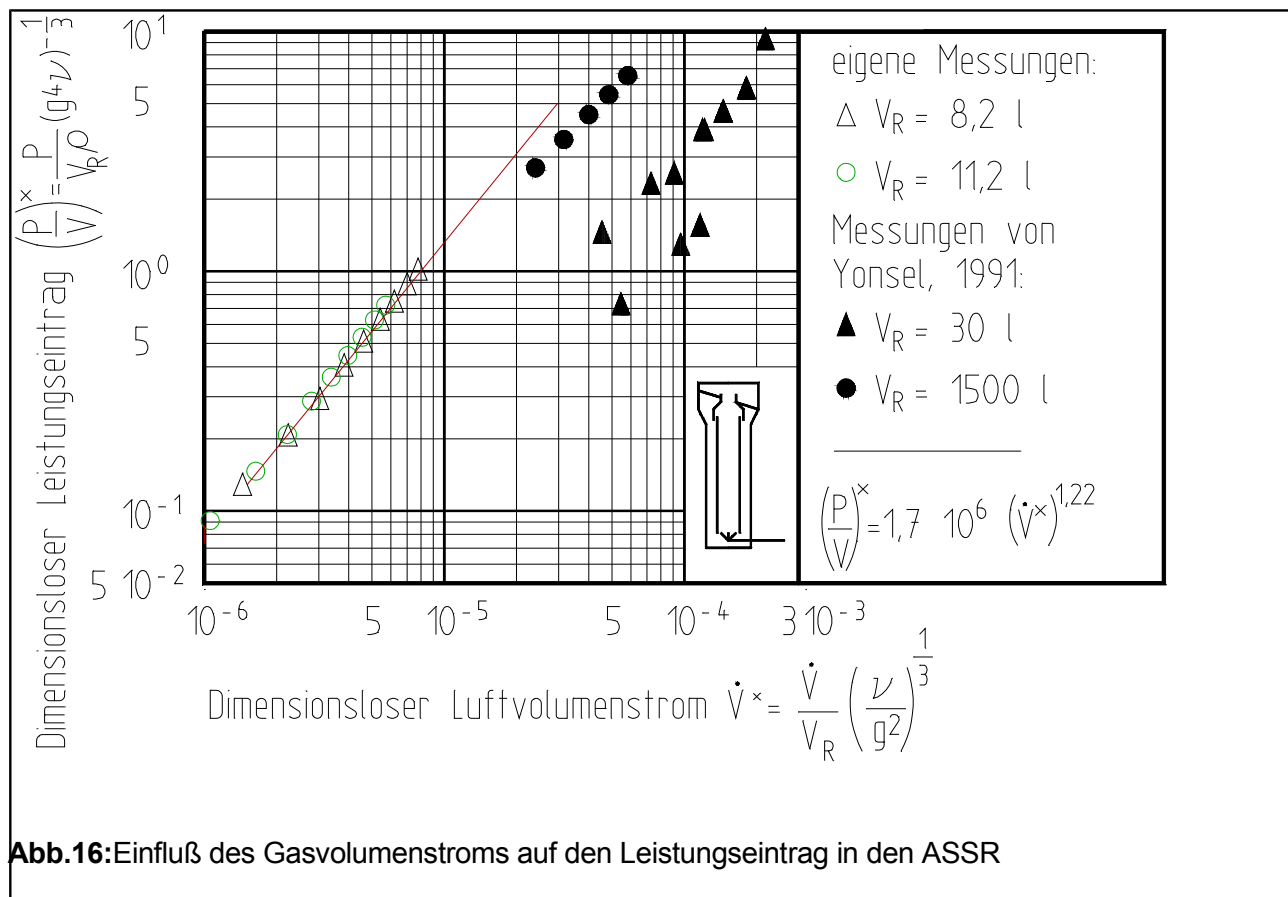
$g$  als Erdbeschleunigung und

$\nu$  als kinematische Viskosität des Fluides und

den dimensionslosen Luftvolumenstrom

$$\dot{V}^* = \frac{\dot{V}}{V_R} \left( \frac{\nu}{g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

gelten. Die beiden unterschiedlichen Reaktorvolumina in Abb. 16 kommen dadurch zustande, daß der Reaktorkopf nach dem ersten Teil der Untersuchungen gegen einen größeren ausgewechselt wurde. Als Reaktorvolumen wird in dieser Arbeit immer das ganze Reaktorvolumen einschließlich des Gasgehaltes und der Trägermaterialien verwendet ( $V_R=8,2$  l bzw.  $V_R=11,2$  l).



**Abb.16:**Einfluß des Gasvolumenstroms auf den Leistungseintrag in den ASSR

Ergebnisse von **Yonsel, 1991**, in geometrisch ähnlichen Airliftreaktoren sind ebenfalls in Abb.16 dargestellt. Seine Werte liegen unterhalb der Ausgleichskurve, da er nur den hydraulischen Anteil des Leistungseintrages angibt. Daher liegen die Werte für den höheren 1500 l-Reaktor auch über

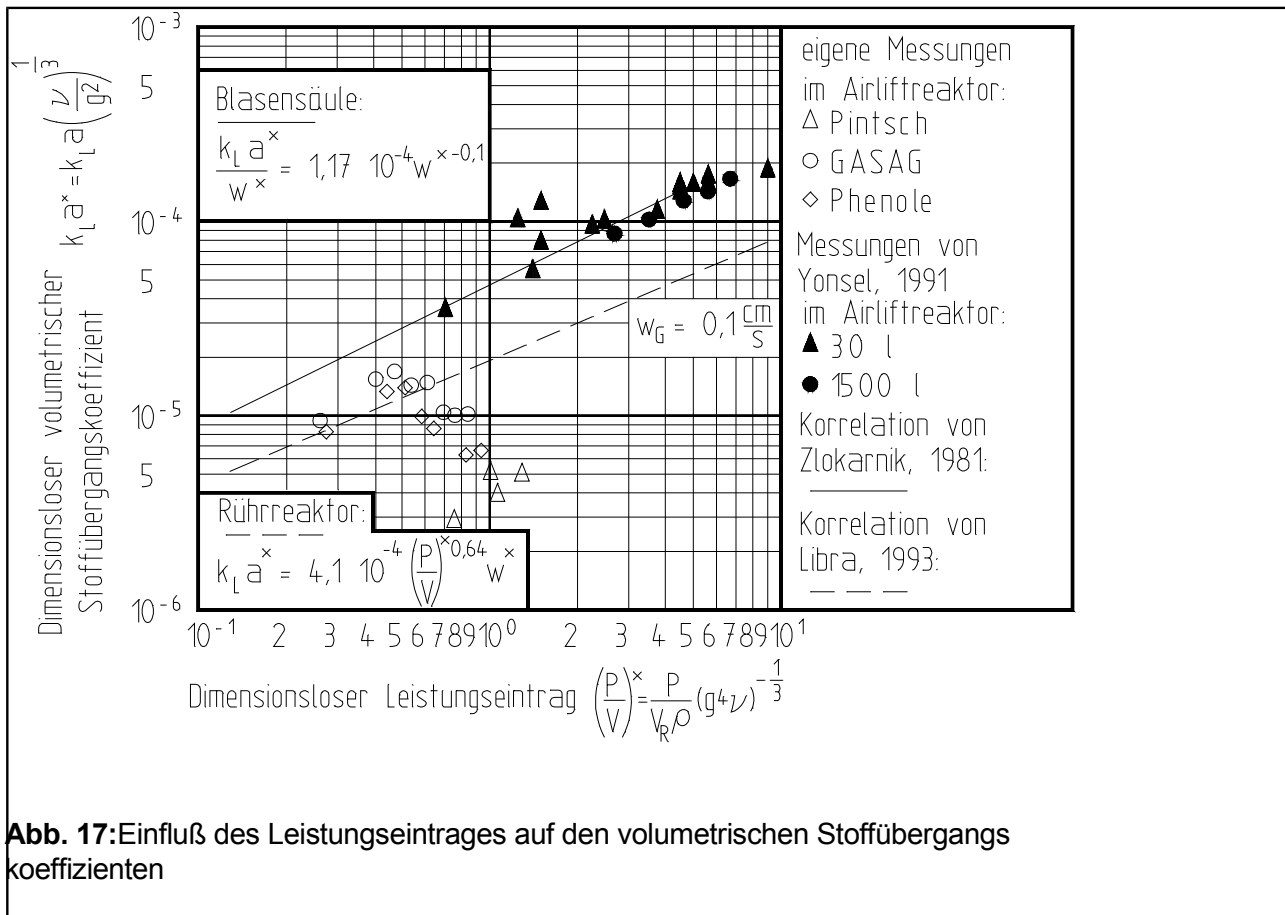


denen des 30 l-Reaktors, weil bei einem hohen Reaktor der hydraulische Anteil am gesamten Leistungseintrag, in den auch der Verlust im Begasungsapparat eingeht, größer wird. Das Leitrohr, in dem der Stoffaustausch gasförmig/flüssig stattfand, hatte ein Volumen von 1,1 l. In der Literatur wird der erreichte volumetrische Stoffübergangskoeffizient in Blasensäulen oft mit der Gasleerrohrgeschwindigkeit korreliert. Um die Literaturergebnisse mit dem hier verwendeten ASSR zu vergleichen, wurde die Gasleerrohrgeschwindigkeit auf den gesamten Querschnitt des Reaktor bezogen. In Abb. 17 ist der dimensionslose volumetrische Stoffübergangskoeffizient

$$k_{L,a}^* = k_{L,a} \left( \frac{ny}{g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (20)$$

als Funktion des dimensionslosen Leistungseintrages dargestellt. Eigene Messungen an drei verschiedenen Abwässern sind denen von **Yonsel, 1991**, gegenübergestellt. Es wird gezeigt, daß sich die Werte von **Yonsel, 1991**, gut durch eine Korrelation von **Zlokarnik, 1981** und **Deckwer, 1985**, abbilden lassen. Die eigenen Meßwerte für den volumetrischen Stoffübergangskoeffizient liegen deutlich unterhalb dieser Korrelation, was nur z.T. an der berücksichtigten großen Leistungsdissipation am Begasungselement liegt. Durch den Einsatz von Tensiden, Pintsch-abwasser, der Einsatz von hohen Phenolkonzentrationen wird das Stoffsystem so verändert, daß ein Vergleich mit definierten Systemen schwer fällt. Darüberhinaus gestaltete sich die Messung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs schwierig. Um die Strömungsverhältnisse im Reaktor nicht durch die Messung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs zu beeinflussen, konnte sie nicht in einem Bypass-Strom erfolgen, um die Sauerstoffelektrode unter definierten Bedingungen in einer Meßzelle anzuströmen. Daher wurde sie direkt im Reaktor gemessen, was tendentiell zu gering ermittelten Werten und dann auch zu zu kleinen volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten führte. Das sich die volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten für sehr große Leistungseinträge wieder verkleinern, kann am Übergang von der Blasenbelüftung zur Strahlbelüftung oder am Koaleszenzverhalten liegen, was nicht weiter untersucht wurden. Um den Sauerstoffeintrag zu verbessern müßte man den Durchmesser des Leitrohres vergrößern. Für diese Untersuchungen wurde ein dünnes Leitrohr gewählt, weil es so gelang mit kleinen Gasvolumenströmen eine hohe Feststoffkonzentration (Aktivkoks, Seesand) zu suspendieren. **Libra, 1993**, gibt eine Korrelation des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten vom Leistungseintrag für Rührreaktoren an. Bei relativ kleinen Gasvolumenströmen, wie sie in dieser Arbeit Verwendung fanden, ist ein höherer Leistungseintrag erforderlich, um einen gleich großen volumetrischen Stoffübergangskoeffizient zu erreichen.

Dieser energetisch günstigere Betrieb eines Airliftreaktors gegenüber einem Rührreaktor deckt sich auch mit Ergebnissen von **Warnecke et al., 1987**. Allerdings sind in Rührreaktoren größere volumetrische Stoffübergangskoeffizienten bei kleineren Gasvolumenströmen realisierbar. Bezüglich der Strippverluste ist es vorteilhafter, nur einen kleinen Teil des Reaktorvolumens bei intensivem Stoffaustausch zu begasen, als das gesamte Reaktorvolumen mit Luft in Kontakt zu bringen, weil der Diffusionswiderstand leichtflüchtiger organischer Verbindungen, im Gegensatz zu Sauerstoff, auch von der Gasseite beeinflußt wird (**Libra, 1993**). Der Zulauf wird unmittelbar über dem Reaktorboden in die abwärts gerichtete Schlaufenströmung gepumpt.



**Abb. 17:**Einfluß des Leistungseintrages auf den volumetrischen Stoffübergangs koeffizienten

Der Abscheider am Reaktorkopf besteht aus zwei funktionellen Teilen, einer Vorrichtung zur Gasabtrennung und einer Vorrichtung zur Flüssigkeits-Feststofftrennung. Die Gasphase wird in einem trichterförmigen Einbau, der über dem Zentralrohr angeordnet ist, gesammelt und nach oben abgeleitet. Durch die Querschnittsverminderung des Trichters nach oben kommt es zu einem erhöhten Strömungswiderstand, so daß ein großer Teil der Suspension mit der Schlaufenströmung direkt oberhalb des Zentralrohres nach unten geleitet wird. Die Feststoffabtrennung erfolgt in einem ringförmig um den Trichter angeordneten Sedimentationsapparat, der durch ein aus der flüssigen Phase herausreichendes Rohr von der Trennzone gas/flüssig getrennt ist. Das untere Ende des Sedimentationsapparates reicht bis in die abwärts gerichtete Schlaufenströmung. Der feststoffarme Klarlauf wird über eine ringförmige Überlaufkante abgezogen. Die Vorteile dieser kompakten Bauweise liegen auf der Hand. Ein Nachteil dieses Reaktors liegt darin, daß unter bestimmten Bedingungen eine Flotation der Biomasse nicht zu verhindern ist. Ihr muß dann durch geeignete Maßnahmen entgegengewirkt werden. Hierzu diene eine Dosierung von Anti-Schaummittel (ASM), die allerdings nur beim Einsatz von Phenolen nötig war. Ein leicht basischer pH-Wert (7,5-8,5) ist auch von Vorteil.

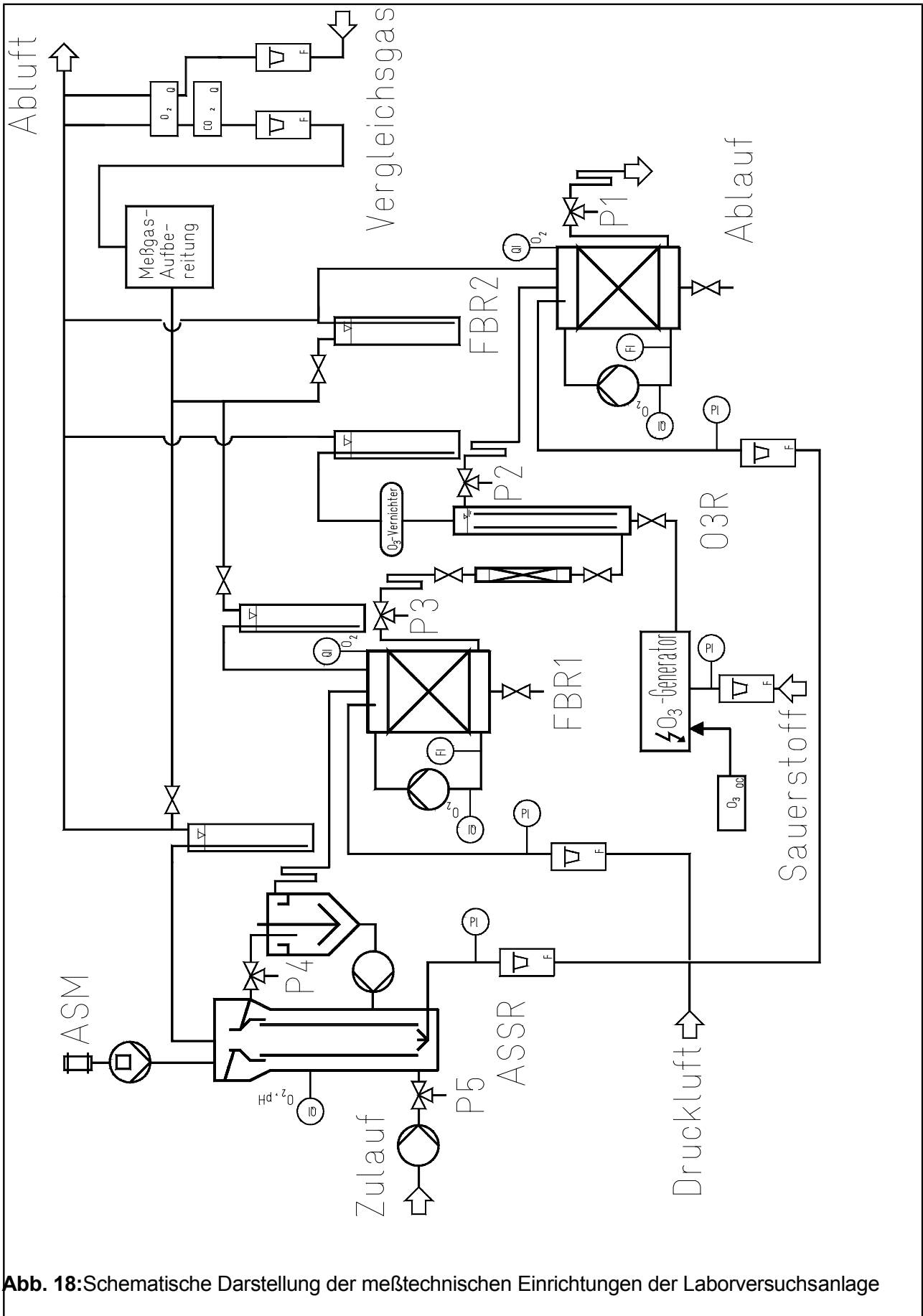
Anschließend gelangt das Abwasser in einen Sedimentationsapparat für die Mikroorganismenabscheidung, -entnahme und -rückführung. Auf die Rückführung kann bei einer genügend hohen Mikroorganismenkonzentration im ASSR verzichtet werden. Der Sedimentationsapparat ist aber notwendig, um die zweite Stufe, einen Festbettumlaufreaktor, nicht unnötig mit Feststoffen zu

belasten und so den Rückspülzyklus zu verlängern. Der Klarlauf des Sedimentationsapparates wird über eine Druckvorlage in den Umlauf des ersten Festbettreaktors geleitet.

Die beiden baugleichen **Festbettumlaufreaktoren**, die die zweite und vierte Stufe darstellen, lassen sich in drei funktionelle Teile einteilen: das Festbett, den Über- und den Unterstau. Ihr Reaktorvolumen beträgt 9,4 l. Das Festbett besteht aus einer Schüttung von Aktivkoks oder Kies ( $\varnothing$  2 - 3 mm; ca. 2 l), das durch einen Siebboden mit einer ca. 5 cm hohen Grobkiesschüttung vom Unterstau getrennt ist. Die Grobkiesschüttung dient als Verteiler zur gleichmäßigen Anströmung des Festbettes mit Luft und Wasser bei einer Rückspülung. Mit einer Schlauchpumpe wird die Flüssigkeit aus dem Unterstau mit einem Volumenstrom, der mindestens dem zehnfachen des Zulaufvolumenstromes entspricht, in den Überstau gefördert. So ist eine nahezu vollständige Durchmischung gewährleistet. Der Überstau ist trichterförmig erweitert, um das bei einer Rückspülung fluidisierte Schüttgut abzuscheiden. Der Sauerstoffeintrag erfolgt über eine Belüftung mit Druckluft, die mit einer Keramikfritte dicht über dem Festbett suspendiert wird. Der Ablauf des ersten Festbettreaktors wird aus dem Überstau über eine Druckvorlage und einen Filter aus Filterwatte in den unteren Teil der abwärtsgerichteten Strömung des Ozonreaktors geführt.

Bei dem **Ozonreaktor** handelt es sich um einen Schlaufenreaktor von 3 l Inhalt, der als rein chemische Stufe betrieben wird. Er wird über eine Keramikfritte unter einem koaxial angeordneten Zentralrohr mit Luft oder ozonhaltigem Sauerstoff begast, um den Einfluß des Ozons untersuchen zu können. Ein Ozonmonitor mißt kontinuierlich die Ozonkonzentration in der Raumluft und stoppt die Ozonproduktion bei Überschreitung der maximalen Arbeitsplatzkonzentration für Ozon. Der Ablauf des Ozonreaktors wird über eine Druckvorlage, die auch als Nachreaktionsbecken dient, in den Umlauf des zweiten Festbettreaktors zur biologischen Nachreinigung geführt. Die Abluft wird mit einem Ozonvernichter, einem kleinen chemischen Festbettreaktor mit einem Edelmetallkatalysator, von überschüssigem Ozon befreit. Der Ablauf des zweiten Festbettreaktors wird über eine Druckvorlage direkt in die Kanalisation geleitet.

Die Reaktoren können als ideal durchmischte Reaktoren bezüglich der gelösten Komponenten angesehen werden. Bei den Schlaufenreaktoren war die Schlaufenströmung um den Faktor 100, bei den Festbettreaktoren um den Faktor 10 größer als der Zulaufvolumenstrom. **Spieß, 1991**, stellt die Verteilungssummenhäufigkeit über der bezogenen Verweilzeit für einen idealen Rohrreaktor mit externer Schlaufe dar. Bei einem Rücklaufverhältnis von neun treten kaum noch Abweichungen zum ideal durchmischten Reaktor auf.



**Abb. 18:** Schematische Darstellung der meßtechnischen Einrichtungen der Laborversuchsanlage

In Abb. 18 sind die genaue Schaltung der Reaktoren sowie alle Meß- und Regelungseinrichtungen dargestellt. Alle Abluftströme werden über Druckvorlagen in einen Abzug geleitet. Ein Teilstrom der Abluft kann über eine Meßgasaufbereitung, die aus Gaswaschflaschen, einer Kühlfalle, einem mit Silicagel gefüllten Trockenrohr und einem Glasfaserfilter besteht, der Gasanalyse zugeleitet werden. So kann die Abbauleistung der Reaktoren durch die Messung der Sauerstoffverbrauchs- und der Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit on-line überwacht werden. Im Umlauf und Überstau der Festbettreaktoren kann die Konzentration des gelösten Sauerstoffs und im Umlauf der Umlaufvolumenstrom gemessen werden. Im Umlauf und in den Klarläufen jedes Reaktors befindet sich je eine Probennahmestelle (in Abb. 4 als P1 - P5 dargestellt). Die Reaktorproben können unter denselben Druckbedingungen, wie sie in den Reaktoren vorliegen, gezogen werden. Vom ASSR kann mit einer Pumpe eine Feststoffprobe direkt aus der Schlaufenströmung entnommen werden.

## 6.2 Beschreibung der eingesetzten Grundwässer

### 6.2.1 Öl/Wasser-Emulsion, hergestellt aus Altölkonzentrat vom Pintschgelände (Pintschabwasser)

Über 50 Jahre lang betrieb die Firma Pintsch GmbH die Aufbereitung von Altölen, sowie die Beseitigung von Rest- und Abfallstoffen. Während der Betriebszeit sind Altöle und andere Schadstoffe im Boden versickert, wodurch eine Kontamination des Bodens und des Grundwassers mit Mineralölen, Lösungsmittelrückständen, leicht- und schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen, Schwermetallen und anorganischen Problemstoffen entstand (**Woltmann, 1985**). Bei der Reinigung des Grundwassers wurden Brunnen mit einer Tiefe von 18 - 20 m angelegt. Das auf dem Grundwasser schwimmende Öl wird mit einem Mopwinger aufwärts gefördert und anschließend mit einem Ölabscheider vom Wasser getrennt. In Tab. 3 sind die Analy-

**Tab. 3:** Analyse der Ölphase im Förderbrunnen 3 auf dem Gelände der ehemaligen Firma "Pintsch GmbH", **Untersuchungsbericht, 1986**

Schadstoff	Einheit	Konzentration	
<b>PAK</b> (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe)	mg/kg	74 300	
<b>BTX</b> (Aromaten)	mg/kg	783	
<b>MKW</b> (Mineralöle)	mg/kg	310	
<b>Phenole</b> (dst.)	mg/kg	27,6	
<b>HKW</b> (flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe)	mg/kg	8,7	
<b>PCB</b> (polychlorierte Biphenyle)	mg/kg	< 0,1	
<b>elementare Zusammensetzung</b> ( $\text{CH}_{\text{SH}}\text{O}_{\text{SO}}\text{N}_{\text{SN}}$ )	SH	SO	SN
Ölkonzentrat, <b>TUB Institut für Org. Chemie, 1989</b>	1,59	0,10	0,0
Emulgator "Henkel ET5"; <b>Herold, Henkel, 1989</b>	2,05	0,23	0,0
Gesamtansatz	1,68	0,13	0,0

senergebnisse der organischen Inhaltsstoffe der Ölphase des Ölabscheiders dargestellt (**Unter-**

**suchungsbericht 1986).** Die Konzentration der PAK ist mit ca. 7,4 % am größten, wobei Naphthalin, Phenanthren, Acenaphthylen und Fluoranthen die Hauptkomponenten sind. Alle anderen analysierten Verbindungen sind nur mit ca. 0,1 % vertreten, so daß nur 7,5 % der Schadstoffkomponenten aus der Ölphase erfaßt sind. Welche Verbindungen den verbleibenden Rest bilden, ist ungeklärt.

1 Liter dieses Ölkonzentrates wurde mit 20 Vol. % Emulgator (Emulgin ET 5 der Firma Henkel) emulgiert und auf 1000 l aufgefüllt. Die Emulsion wurde im Vorratstank belüftet, um dadurch eine Umwälzung zu erreichen, damit die Emulsion nicht aufräumt. Die Einstellung der Zulaufkonzentration erfolgte durch kontinuierliches Vermischen mit Leitungswasser, dem anorganische Nährsalze und Spurenelemente sowie z.T. ein Liter Zentrat der chemisch-thermischen Schlammkonditionierung des Klärwerks Berlin Marienfelde beigemischt wurden.

#### 6.2.2 Grundwasser von einem Berliner Gaswerksgelände

**Tab. 4:** Konzentration einiger Schadstoffe im Grundwasser vom Gelände des Gaswerks Charlottenburg

Schadstoff	Einheit	Konzentration <sup>1</sup>	Konzentration <sup>2</sup>
Cyanide ges.	mg/l	0,03	
Cyanide frei	mg/l	< 0,01	
<b>MKW</b> (Mineralöle)	mg/l	11,2	
<b>BTX</b>	mg/l	37,5	
Benzol	mg/l	2,4	
Toluol	mg/l	12,4	
Xylol	mg/l	6,8	
<b>Phenole</b> (Phenolindex)	mg/l	0,54	
<b>PAK</b>	mg/l	> 14	
Naphthalin	mg/l	> 10	7,40
Acenaphthen	mg/l	1,5	0,17
Fluoren	mg/l	> 1,4	0,09
Phenanthren	mg/l	> 1	0,13
Anthracen	mg/l	0,2	0,05
Fluoranthen	mg/l	0,5	0,03
<b>Summenparameter</b>			
<b>CSB</b>	mg/l	287	304
<b>TOC</b>	mg/l	10,4	110
<sup>1</sup> Große Wasseranalyse, 1989	<sup>2</sup> Fellenberg-Grahl, 1989		

Anschließend wurde mit einem realen kontaminiertem Grundwasser von einer Grundwassermeßstelle auf dem Gelände des Gaswerks Charlottenburg gearbeitet. Anfang 1989 wurden im Auftrag der GASAG drei Grundwassermeßstellen eingerichtet, wobei sich die Proben der einen als besonders stark kontaminiert erwiesen. In Tab. 4 sind Analysenergebnisse vom 06.01.89 und vom 03.07.89 dargestellt. Bei den Kontaminaten handelt es sich um Aromaten (BTX), Mineralöle und PAK (Naphthalin). Auch wurden sehr hohe Werte für den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von ca. 300 mg/l und den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) von ca. 100 mg/l ermittelt. Dieses kontaminierte Grundwasser wurde in 1 m<sup>3</sup> Tanks von der GASAG geliefert. Ihm wurden nur noch anorganische Nährsalze zugegeben (vgl. Tab. 5).

**Tab. 5:** Konzentration der eingesetzten Nähr- und Spurstoffe in allen untersuchten Wässern

Nährsalze:	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	40	mg/l
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	80	mg/l
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 - 110	mg/l
Spurenelemente:	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ▼ 2 H <sub>2</sub> O	195	µg/l
	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	1430	µg/l
	MnCl <sub>2</sub> ▼ 4 H <sub>2</sub> O	905	µg/l
	ZnSO <sub>4</sub>	110	µg/l
	CuSO <sub>4</sub> ▼ 5 H <sub>2</sub> O	40	µg/l

### 6.2.3 Synthetisches Abwasser mit substituierten Phenolen

Nachdem die Untersuchungen mit dem realen Grundwasser abgeschlossen waren, wurde auf ein synthetisches Abwasser zurückgegriffen. Als Stoffgruppe, die einer näheren Betrachtung unterzogen werden sollte, wurden die Phenole ausgewählt, weil sie in den bisher untersuchten Abwässern nur in kleinen Konzentrationen vorkamen, durch ihre bessere Wasserlöslichkeit als rein wäßrige Lösung hergestellt werden konnten und sie in hohen Konzentrationen hemmend oder toxisch auf Mikroorganismen wirken können. Phenole treten in vielen Prozeßwässern der kohleverarbeitenden Industrie auf und sind auch an entsprechenden Standorten zu finden. In dieser Arbeit kamen Phenol, alle Cresole, alle Dimethylphenole und 4-Chlorphenol zum Einsatz. Ein Schwerpunkt lag aber in der Untersuchung des Abbaus von 2,6-Dimethylphenol und 4-Chlorphenol. Als leichter verwertbare Phenole wurde 2,3-Dimethylphenol und o-Cresol eingesetzt. Je 110 g Substanz wurden in einem Liter viermolarer Natronlauge aufgelöst. Diese Lösungen wurden dann in einem Tank mit Leitungswasser auf 1,1 m<sup>3</sup> aufgefüllt. Als Nähr- und Spurstoffe kam die Rezeptur aus Tab. 5 zu Einsatz. Es war notwendig, ein Antischaummittel auf Silikonbasis zuzudosieren, damit die Biomasse effektiv durch Sedimentation im Reaktorkopf des ASSR abgeschieden werden konnte.

## 6.3 Meßverfahren

### 6.3.1 Probenahme und Aufbereitung

Die Probenahme erfolgte in der Reihenfolge: Ablauf vom zweiten Festbettreaktor, Ozonreaktor, erster Festbettreaktor, Airlift-Schlaufensuspensionsreaktor und der Zulaufprobe. Die Probenahmestellen sind in Abb. 5 als P1 - P5 dargestellt. Zur Bestimmung der Abwasserinhaltsstoffe als Summenparameter (CSB, TOC) wurden die Proben filtriert (Glasfaserfilter Schleicher & Schüll Nr. 8), um die Biomasse von der Probe zu trennen. Jeder Filter wurde mit 50 ml Probe gespült, und anschließend wurden 100 ml filtriert. Bei feststofffreien Proben unterschieden sich die CSB- bzw. TOC-Konzentration zwischen unfiltrierten und filtrierten Proben nicht; Vergleichsmessungen zwischen glasfaserfiltrierten und membranfiltrierten Proben erbrachten ebenfalls keine signifikanten Unterschiede. Alle anderen Messungen wurden an unfiltrierten Proben durchgeführt. Die Analyse erfolgte unmittelbar nach der Probennahme.

### 6.3.2 Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Die Messung der Konzentration des CSB erfolgte in Anlehnung an **DIN 38409 Teil 41-1** mit einem Gerät der Firma Behr in Reaktionsgefäßen mit Luftkühler. Die Chemikalien- und Probemengen wurden dabei aus ökologischen und ökonomischen Gründen halbiert. Wenn sehr kleine CSB-Konzentrationen erwartet wurden, wurde die Probemenge verdoppelt. Vergleichsmessungen mit dem DIN-Verfahren ergaben keine signifikanten Unterschiede zu dem eingesetzten Verfahren bei den verwendeten Abwässern. Die Standardlösung von 200 mg/l CSB muß nach dem DIN-Verfahren mit  $200 \pm 8$  mg/l CSB gemessen werden, wobei dieser Bereich in dieser Arbeit weit unterschritten wurde.

### 6.3.3 Messung des organischen Kohlenstoffs (TOC)

Die Konzentration des gesamten organischen Kohlenstoffs der filtrierten Proben wurde mit einem TOC-Analysator (Fa. Astro Modell 1850) bestimmt. Die Oxidation der gelösten Verbindungen erfolgt bei diesem Gerät in einem UV-Photoreaktor, in dem die Proben mit Oxidationsmittel ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) und Sauerstoff vermischt werden. Die Konzentration des dabei entstehenden Kohlendioxids wird im IR-Detektor gemessen. Die Proben wurden vor der Messung mit Phosphorsäure angesäuert und der anorganische Kohlenstoff mit Stickstoff ausgestrippt.

### 6.3.4 Messung des anorganischen Kohlenstoffs (IC)

Der gelöste anorganische Kohlenstoff der Proben (IC) wurde durch Differenzmessung einer nicht angesäuerten und ungestrippten Probe, die mit einem TOC-Analysator durchgeführt wurde, und der Konzentration, gemessen als TOC, ermittelt (vgl. Kap. 6.3.3). Ein signifikanter Einfluß der Probenbehandlung, Vakuum- oder Druckfiltration, Glasfaser- oder Membranfiltration oder Zentrifugation konnte nicht festgestellt werden.

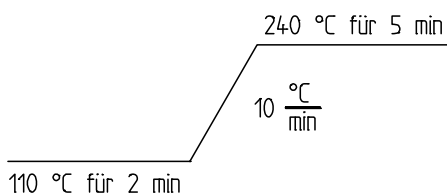


### 6.3.5 Messung der Biomassekonzentration

Die Konzentration des organischen Trockenstoffs (g oTS/l) wurde als Summenparameter zur Biomassebestimmung ausgewählt. Die Bestimmung erfolgte in Anlehnung an **DIN 38414 Teil 2 und 3**. 80 ml der Reaktorprobe wurden 15 min bei einer Zentrifugenzahl von 4000 zentrifugiert. Nach quantitativer Überführung des festen Rückstandes in einen zuvor eingewogenen Porzellantiegel wurde die Probe bei 105 °C 24 Stunden getrocknet und erneut gewogen. Die Abtrennung des organischen Anteils der Probe erfolgte im Muffelofen bei 600 °C für 15 Minuten. Aus den Gewichts differenzen und dem Probevolumen konnte so die Trockenstoff (TS)- und organische Trockenstoffkonzentration (oTS) ermittelt werden. Die Abweichungen von der DIN ergeben sich aus den wesentlich größeren Konzentrationen, die eine Filtration der Probe verhindern. Die Glüh-temperatur wurde gegenüber der DIN um 100 °C angehoben, weil es erst bei dieser Temperatur zu einer vollständigen Veraschung der Probe kam und die Zerfallstemperatur des Carbonats noch unterschritten blieb.

### 6.3.6 Messung der Konzentration der PAK

100 ml der unfiltrierten Reaktorablauf- und Zulaufproben wurden in einem Scheidetrichter (500 ml, Teflonküken) mit 20 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und 5 Tr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und ca. 1 min geschüttelt. Hierdurch wird die Emulsion gespalten (**Schlösinger und Zink, 1988**). Anschließend erfolgte die Extraktion mit 50 ml Cyclohexan durch ein 5 min dauerndes kräftiges Schütteln. Die wäßrige Phase wurde anschließend verworfen. Falls es zu keiner klaren Zwei-Phasen-Trennung kam, ließ sich durch die Zugabe einer weiteren Menge von 25 ml Cyclohexan eine gute Phasentrennung erzielen. Die Elimination des im Cyclohexan gelösten Wassers erfolgte durch Filtration über 10 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wasserfrei, das, wie der Scheidetrichter, mit 25 ml Cyclohexan nachgespült wurde. Nach der Einengung auf den gewünschten Konzentrationsbereich erfolgte die Messung von 9 PAK mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard, Modell HP 5890. 1  $\mu\text{l}$  der Probe wurde von einem Autoinjektor auf eine Methyl-Silica-Fluid Kapillarsäule (FS-OV-101 der Firma Macherey & Nagel,  $d_k = 0,2 \text{ mm}$ ,  $d_f = 25 \mu\text{m}$ ,  $l = 25 \text{ m}$ ) gespritzt. Als Carriergas diente Stickstoff bei einem Säulendurchfluß von 1,65 ml/min und bei einem Splitverhältnis von 50. Die Injektortemperatur betrug 280 °C. Folgendes Temperaturprogramm kam zur Anwendung:

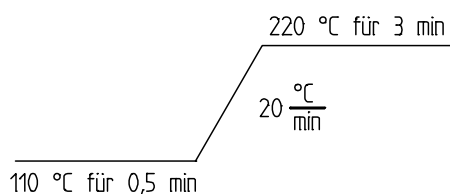


Die Detektion erfolgte bei einer Detektortemperatur von 300 °C mit einem Flammenionsationsdetektor (FID), dessen Signale mit einem Integrator über die Höhe ausgewertet wurden. Bei jeder Analyse erfolgte eine Kalibrierung mit Standardsubstanzen. Jede Probe wurde dreimal eingespritzt. Nachdem Verluste beim Einengen weitgehend reduziert werden konnten, betrug die Wiederfindungsrate in einer Emulsion, die mit Dodecan, dem PAK bekannter Konzentration zugesetzt wurden, als disperse Phase hergestellt wurde, 80 - 100%. Bei der Angabe von PAK-

Konzentrationen wurde auf die Berücksichtigung der Wiederfindungsrate verzichtet. Die Linearität der Meßsignale war im relevanten Konzentrationsbereich gewährleistet (**Roosbiany, 1988**). Die Reproduzierbarkeit der Probenaufbereitung und Messung wurde von **Flor et al., 1989**, überprüft. Wenn man von der Chrysenmessung ( $VK = 0,1$ ) absieht, lagen die Variationskoeffizienten bei drei Messungen für die anderen untersuchten PAK bei 0,05.

### 6.3.7 Messung der Konzentration der Phenole

Bei den Phenolen handelt es sich um relativ polare Verbindungen, die daher schlecht in einem unpolaren Lösungsmittel extrahierbar sind. Sie sind aber gut wasserdampfdestillierbar. In Anlehnung an **Dix und Fritz, 1987**, wurde von **Heinze, 1990**, ein Verfahren entwickelt, das die Analytik der eingesetzten Phenole im Routinebetrieb ermöglichte. Hierzu wurden 50 ml Probe, ein interner Standard (2- oder 3-Ethylphenol), 15 ml konzentrierte Schwefelsäure und 34 g Magnesiumsulfat heptahydrat zugesetzt. Anschließend erfolgte eine gewöhnliche Destillation von ca. 18 ml aus diesem Gemisch, das dann auf 20 ml aufgefüllt wurde. Hierdurch kam es zu einer Aufkonzentrierung um den Faktor 2,5 und einer Reinigung der Probe, so daß die wäßrige Phase direkt gaschromatographisch vermessen werden konnte. Hierfür wurde eine polare Säule (FFAP-DF-0,25 der Firma Macherey & Nagel,  $d_K = 0,35$  mm,  $d_F = 25$   $\mu$ m,  $l = 25$  m) verwendet, die auch zur Fettsäuremessung benutzt wurde. 1  $\mu$ l Probe wurde in einem auf 250 °C temperierten Injektionssystem gespritzt und bei einem Säulendurchfluß von 3,3 ml/min und bei einem Splitverhältnis von ca. 50 einem 300 °C heißen FID zugeführt. Die zeitliche Änderung der Säulentemperatur wurde nach folgendem Schema gewählt:



Eine Überprüfung der Wiederfindungsraten führte zu Werten von 83 - 97 %, wobei kein signifikanter Unterschied zwischen den Werten des internen Standards und den untersuchten Phenolen auftrat. Die Responsfaktoren der Peakfläche der internen Standards unterschieden sich nur gering von denen der anderen Phenole. Diese kleinen Unterschiede wurden für jeden Meßtag ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt. Die Linearität des Detektorsignals war für alle untersuchten Phenole im gesamten Konzentrationsbereich linear ( $r > 0,99$ ). Die Meßgenauigkeit hing allerdings im starken Maße von dem Zustand der Säule ab, die von mehreren Arbeitsgruppen intensiv genutzt wurde. Bei einer neuen Säule gab es Abweichungen der Messung von Standardsubstanzen von 0,2 mg/l nach 100 Proben. Bei älteren Säulen lag sie bei maximal 3 mg/l.

### 6.3.8 Messung der Ammonium-, Nitrit- und Nitratkonzentration

Die Konzentrationen der anorganischen Stickstoffverbindungen wurden mit dem Flow-injection-analyser FIAStar und einem Probenaufgabesystem der Firma Tecator bestimmt. Die Detektion erfolgt fotometrisch. Ammonium wird durch Zugabe von NaOH basisch gemacht. Dadurch wird das Gleichgewicht auf die Seite des freien Ammoniaks verschoben. Diese gasförmige Komponente

kann dann durch eine Teflonmembran in eine ungepufferte Indikatorlösung diffundieren. Die dabei entstehende Farbänderung wird dann gemessen. Die Bestimmung des Nitrits beruht auf Diazotierung des Nitritions mit Sulfanilamid in sauren Lösungen, das anschließend mit N-1-Naphthylethylendiamin einen roten Farbstoff bildet. Dieser Farbstoff wird dann bei 540 nm detektiert. Nitrat wird nach einer Reduktion an elementarem Cadmium mit dem gleichen Verfahren ermittelt. Der Wirkungsgrad des Reduktors wird mit Standardsubstanzen überprüft und bei der Auswertung berücksichtigt.

### **6.3.9 Messung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs und des Molenbruchs des Sauerstoffs in Zu- und Abluft**

Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs wurde mit membranbedeckten amperimetrischen Sauerstoffsensoren der Firma WTW Typ Oxi 191 erfaßt, mit einem Meßwertumformer der Firma WTW Typ Oxi 530 umgerechnet und auf einem Analogschreiber registriert. Der Sauerstoffsensor befand sich in einer Meßzelle außerhalb der Reaktoren und wurde in einer Bypass-Leitung mit dem Abwasser mit optimaler Strömungsgeschwindigkeit umspült. Zur Überwindung der Druckverlustes diente eine Pumpe. Nur im ASSR befand sich der Sensor in der abwärtsgerichteten blasenfreien Strömung. Mit einem Temperaturfühler im Sauerstoffsensor konnte die Temperatur der Fluide ermittelt werden.

Der Molenbruch des Sauerstoffs in der Zu- und Abluft der Reaktoren wurde mit einem 2-Kanal-Sauerstoffanalysator der Firma Hartmann und Braun, Typ Magnos 4G, gemessen. Die Meßgase wurden vor der Messung getrocknet und von nicht gasförmigen Bestandteilen befreit. Bei diesem Meßgerät wird die Konzentrationsdifferenz zwischen Zu- und Abluft der Reaktoren gemessen. Nullpunkt und Steilheit wurden mit Kalibriergasen ca. alle 3 Wochen überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

### **6.3.10 Messung des Molenbruchs des Kohlenstoffs in Zu- und Abluft**

Die Messung des Molenbruchs des Kohlendioxids in Zu- und Abluft der Bioreaktoren erfolgte mit einem NDIR-Gasanalysator der Firma Dr. Thiedig, Typ Pyrox C-701.

Die Aufbereitung der Meßgase und die Kalibrierung des CO<sub>2</sub>-Analysators wurden so, wie bei der Messung der Sauerstoffkonzentration, vorgenommen (vgl. Kap. 6.3.9).

### **6.3.11 Sonstige Meßgrößen**

Die pH-Werte der Analyseproben wurden mit einer pH-Elektrode der Firma WTW Typ E39 und einem Meßumformer der Firma Knick, Typ Digital-pH-Meter, gemessen.

Die Messung der Umgebungstemperatur konnte mit einem Laborthermometer der Firma Digitemp, Typ 108 vorgenommen werden.

Der Umgebungsdruck wurde mit einem Barometer der Firma WTW, die Überdrücke in den Schwebekörperdurchflußmessern mit Manometern der Firma VDO Kl. 1, ermittelt.

**Tab. 6:** Berechnung der Gasvolumenströme unter Normbedingungen

	Einheit	ASSR	FBR 1	O <sub>3</sub> R	FBR 2
A	l/h	-1,9104	1,473	0,4829	0,8030
B	-	1,1537	0,9685	1,0254	1,0396
Meßbereich	l/h	10 - 100	4 - 40	4 - 40	4 - 40
$\dot{V}_L = (A + B \dot{V}_{L, \text{soll}}) \sqrt{\frac{p_E T_U}{(P_U + \Delta p) T_E} \frac{(p_U + \Delta p) T_N}{p_N T_U}} \quad (18)$					
$P_N = 1013 \text{ hPa}$			$p_E = 1013 \text{ hPa}$		
$T_N = 273,15 \text{ K}$			$T_E = 293,15 \text{ K}$		
$P_U$ : Umgebungsdruck (hPa)		$\Delta p$ : Überdruck im Schwebekörperdurchflußmesser		$T_U$ : Umgebungstemperatur (K)	

Der Zulaufvolumenstrom wurde täglich durch Auslitern überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Die Messung der Umlaufvolumenströme der Festbettreaktoren erfolgte mit einem Schwebekörperdurchflußmesser, wobei bei einer Kalibrierung durch Auslitern die abgelesenen Einheiten (E) in folgender Weise mit dem Umlaufvolumenstrom ( $\dot{V}_U$ ) korreliert werden konnten:

$$\dot{V}_U = (16,89 + 0,3287 E + 1,288 \cdot 10^{-4} E^2) \text{ l h}^{-1} \quad (19)$$

Die Messung der Gasvolumenströme erfolgte mit Schwebekörperdurchflußmessern der Firma Turbo. Alle Gasvolumenströme wurden auf Normbedingungen umgerechnet. Die Kalibrierung der Schwebekörperdurchflußmesser lieferte die Werte, die neben der Umrechnungsgleichung in Tab. 6 dargestellt sind.

## 6.4 Auswertung

### 6.4.1 Abbaugrad

Die Schadstoffkonzentration im Ablauf ist nur bedingt dazu geeignet, Ergebnisse bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen zu vergleichen. Deshalb wird der Schadstoffabbaugrad

$$\alpha = \frac{c_{S0} - c_{S1}}{c_{S0}} \quad (20)$$

mit  $c_{S0}$  als Schadstoffzulaufkonzentration des betrachteten Systems und

$c_{S1}$  als Schadstoffablaufkonzentration des betrachteten Systems,

eingeführt. Für die Schadstoffkonzentration können alternativ die CSB-, TOC - oder Einzelstoffkonzentrationen eingesetzt werden.

#### 6.4.2 Umsatzgeschwindigkeiten

Die Schadstoffabbaugeschwindigkeit  $r_S$  läßt sich aus der integralen Massenbilanz des Schadstoffes für den stationären Betrieb

$$0 = \dot{V}_0 (c_{S0} - c_{S1}) - r_S V_R \quad (21)$$

mit  $\dot{V}_0$  als Zulaufvolumenstrom und

$V_R$  als Reaktorvolumen,

ermitteln. Unter Einbeziehung der mittleren hydraulischen Verweilzeit

$$\bar{t}_V = \frac{V_R}{\dot{V}_0} \quad (22)$$

ergibt sich für die Schadstoffabbaugeschwindigkeit:

$$r_S = \frac{c_{S0} - c_{S1}}{\bar{t}_V} \quad (23)$$

Zur Überwachung der Abbauleistung eines aeroben Bioreaktors bietet es sich an, die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit on-line zu erfassen. Aus der stationären, integralen Massenbilanz des Sauerstoffs

$$0 = \dot{V}_{L,0} \rho_{O_2} x_0 - \dot{V}_{L,1} \rho_{O_2} x_1 + \dot{V}_0 (c_{O_2,0} - c_{O_2,1}) - r_{O_2} V_R \quad (24)$$

mit  $c_{O_2,0}$  als Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Zulauf,

$c_{O_2,1}$  als Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Ablauf,

$\dot{V}_{L,0}$  als Luftvolumenstrom der Zuluft unter Normbedingungen,

$\dot{V}_{L,1}$  als Luftvolumenstrom der Abluft unter Normbedingungen,

$\rho_{O_2}$  als Normdichte des Sauerstoffs (1429 mg/l),

$x_0$  als Molenbruch des Sauerstoffs in der Zuluft und

$x_1$  als Molenbruch des Sauerstoffs in der Abluft,

kann die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit ermittelt werden. Wenn alle Luftvolumenströme auf Normbedingungen bezogen werden und davon ausgegangen wird, daß sich nur die Sauerstoff- und Kohlendioxidmassenströme durch die biochemischen Stoffumsätze ändern, kann der Abluftvolumenstrom berechnet werden (**Putnaerglis, 1986**). Dann ergibt sich für die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit:

$$r_{O_2} = \frac{\dot{V}_{L,0}}{V_R} \rho_{O_2} \frac{\Delta x (1 - y_0) + x_0 (y_0 - y_1)}{1 - x_0 + \Delta x - y_0} + \frac{\dot{V}_0}{V_R} (c_{O_2,0} - c_{O_2,1}) \quad (25)$$

Mit  $y_0$  als Molenbruch des  $CO_2$ 's in der Zuluft,

$y_1$  als Molenbruch des  $CO_2$ 's in der Abluft und

$\Delta x$  als Molenbruchdifferenz des Sauerstoffs ( $x_0 - x_1$ ).

Zur Kontrolle kann in den Festbettreaktoren die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit durch Messung der Konzentrationen des gelösten Sauerstoffs im Über- und Unterstau ermittelt werden:

$$r_{O_2} = \frac{\dot{V}_U}{V_R} (c_{O_2,o} - c_{O_2,u}) \quad (26)$$

mit  $c_{O_2,o}$  als Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Überstau und

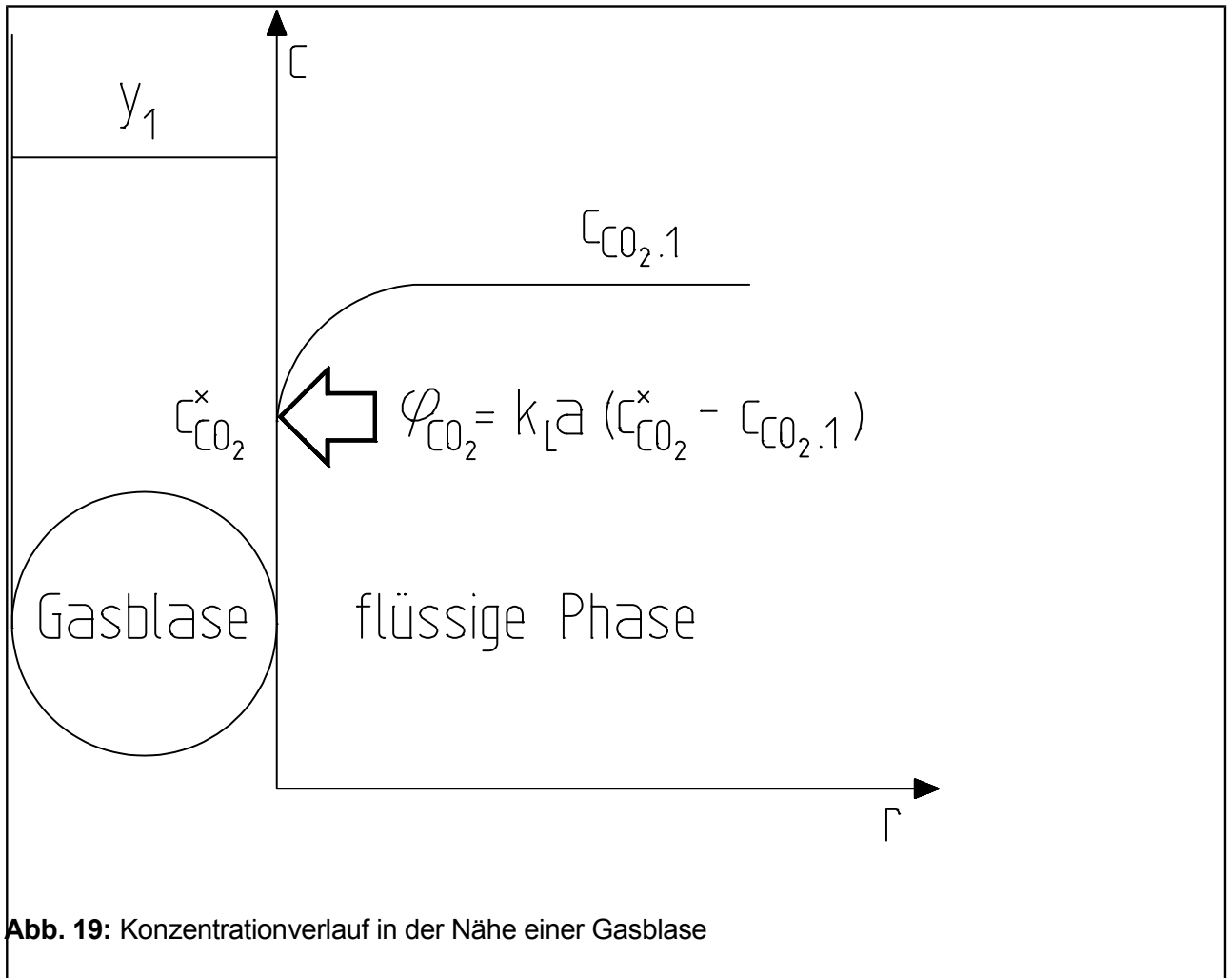
$c_{O_2,u}$  als Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Unterstau.

Bei einer guten Übereinstimmung beider Meßverfahren können systematische Fehler ausgeschlossen werden.

Analog zur Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit kann auch die  $CO_2$  - Bildungsgeschwindigkeit ermittelt werden:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{V}_{\text{L},0}}{V_{\text{R}}} \rho_{\text{CO}_2} \frac{y_1(1-x_0) - y_0(1-x_0 + \Delta x)}{1-x_0 + \Delta x - y_0} + \frac{\dot{V}_0}{V_{\text{R}}} (c_{\text{CO}_2,1} - c_{\text{CO}_2,0}) \quad (27)$$

Mit  $\rho_{\text{CO}_2} = 1977 \text{ mg/l}$  als Normdichte des Kohlendioxids (1977 mg/l),  
 $c_{\text{CO}_2,0}$  als Konzentration des gelösten  $\text{CO}_2$ 's im Zulauf und



**Abb. 19:** Konzentrationverlauf in der Nähe einer Gasblase

$c_{\text{CO}_2,1}$  als Konzentration des gelösten  $\text{CO}_2$ 's im Ablauf.

Die Konzentration des gelösten Kohlendioxids, das im Gleichgewicht mit Hydrogenkarbonat und Karbonat steht, wurde nicht immer gemessen. Die Zulaufkonzentration beträgt für synthetisches Abwasser, angesetzt mit Berliner Leitungswasser (Pintschabwasser und Phenolabwasser) (88 mg/l) und 343 mg/l für Grundwasser vom Gaswerksgelände bzw. 219 mg/l für vorgestripptes Grundwasser. Die Konzentrationen in den Reaktoren werden berechnet. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Luftraum steht mit der Konzentration des gelösten Kohlendioxids an der Phasengrenzfläche gasförmig/flüssig  $c_{\text{CO}_2}^*$  im Gleichgewicht. In der flüssigen Phase reagiert Kohlendioxid mit Wasser zu

Carbonaten. In dieser Arbeit wird unter der Konzentration des gelösten CO<sub>2</sub>'s immer die Konzentration aller anorganischen Kohlenstoffverbindungen ausgedrückt als CO<sub>2</sub> verstanden. Diese kann bei Kenntnis des pH-Wertes unter Verwendung des Massenwirkungsgesetzes berechnet werden (vgl. im Anhang den Abschnitt "Herleitungen"):

$$c_{\text{CO}_2}^* = H'_{\text{CO}_2} (p_0 + p_{\bar{0}} - p_{\text{H}_2\text{O}}) y_1 \left[ 1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_{\text{S1}})} + 10^{(2\text{pH} - \text{pK}_{\text{S1}} - \text{pK}_{\text{S2}})} \right] \quad (28)$$

mit  $H'_{\text{CO}_2}$  als Henrykoeffizient des CO<sub>2</sub>'s

$H'_{\text{CO}_2} = \exp(18980,723 / (R T) - 0,316464)$  mg/l bar (berechnet aus Werten von: **D'Ans und Lax, 1967**),

R als universelle Gaskonstante 8,3143 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,

T absolute Temperatur,

p<sub>0</sub> als Umgebungsdruck,

p<sub>̄0</sub> als Überdruck im Reaktor (0,1 bar)

p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> als Partialdruck des Wassers

$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8473 \cdot 10^6 \exp(-44336 / (R T))$  Pa (berechnet aus Werten von **Schuler, 1987**),

y<sub>1</sub> als Molenbruch des CO<sub>2</sub>'s in der Gasphase des Reaktors,

pK<sub>S1</sub> als pK<sub>S</sub>-Wert der Reaktion: CO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$\text{pK}_{\text{S1}} = 17052 T^{-1} + 215,21 \lg(T) - 0,12675 T - 545,560 - \lg f(\text{K}_{\text{S1}})$ ,

pK<sub>S2</sub> als pK<sub>S</sub>-Wert der Reaktion: HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

$\text{pK}_{\text{S2}} = 2902,39 T^{-1} - 6,4980 + 0,02379 T - \lg f(\text{K}_{\text{S2}})$

$2 \lg f(\text{K}_{\text{S1}}) = \frac{2 \sqrt{I}}{1 + 1,4 \sqrt{I}} = \lg f(\text{K}_{\text{S2}})$  (aus **Sontheimer et al., 1980**) und

I als Ionenstärke (ca. 0,01 mol l<sup>-1</sup>).

Wenn man davon ausgeht, daß sich die chemischen Gleichgewichte sehr schnell einstellen, muß zur Berechnung der Konzentration der gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen noch der Stofftransport flüssig/gasförmig berücksichtigt werden (vgl. [Abb. 19](#)). Aus der CO<sub>2</sub>-Bilanz der Gasphase erhält man dann die Bestimmungsgleichung für die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration:



$$c_{\text{CO}_2,1} = \frac{\dot{V}_{L,0}}{V_R (k_L a)_{\text{CO}_2}} \rho_{\text{CO}_2} \frac{y_1(1-x_0) - y_0(1-x_0 + \Delta x)}{1-x_0 + \Delta x - y_0} + c_{\text{CO}_2}^* \quad (29)$$

mit  $(k_L a)_{\text{CO}_2}$  als volumetrischer Stoffübergangskoeffizient für  $\text{CO}_2$ .

Der volumetrische Stoffübergangskoeffizient für  $\text{CO}_2$  ist unbekannt. Er kann aber aus der Beziehung

$$\frac{(k_L a)_{\text{O}_2}}{(k_L a)_{\text{CO}_2}} = \left( \frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CO}_2}} \right)^m \quad (30)$$

Mit  $(k_L a)_{\text{O}_2}$  als volumetrischer Stoffübergangskoeffizient für  $\text{O}_2$ ,

$D_{\text{O}_2}, D_{\text{CO}_2}$  als Diffusionskoeffizient von  $\text{O}_2$  ( $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) bzw.  $\text{CO}_2$  ( $1,96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) in Wasser (**Perry et al., 1963**) und

$m$  als empirischer Exponent ( $m = 0,5$  für turbulente Stömung)

berechnet werden (**Kalischewski und Schügerl, 1977**). Hierfür muß noch eine Sauerstoffbilanz für die Gasphase aufgestellt werden, um den volumetrischen Stoffübergangskoeffizient für Sauerstoff zu bestimmen.

$$(k_L a)_{\text{O}_2} = \frac{\dot{V}_{L,0}}{V_R (c_{\text{O}_2}^* - c_{\text{O}_2,1})} \rho_{\text{O}_2} \frac{\Delta x (1 - y_0) + x_0 (y_0 - y_1)}{1 - x_0 + \Delta x - y_0}, \quad (31)$$

wobei die Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs an der Phasengrenzfläche gasförmig/flüssig folgendermaßen berechnet wird:

$$c_{\text{O}_2}^* = H'_{\text{O}_2} (p_0 + p_\delta - p_{\text{H}_2\text{O}}) (x_0 - \Delta x) \quad (32)$$

Mit  $H'_{\text{O}_2}$  als Henrykoeffizient des Sauerstoffs

$$H'_{\text{O}_2} = \exp(10725,254 (RT)^{-1} - 0,580553) \text{ mg/l bar (berechnet aus Werten von: D'Ans und Lax, 1967).}$$

### 6.4.3 Ertragskoeffizienten

Um sich die Elementarbilanzen zur Ermittlung der Ertragskoeffizienten nutzbar zu machen, muß zuerst eine Beziehung zwischen den C-molaren Größen und den massebezogenen Größen hergestellt werden. Hierfür ist zuerst der Masseanteil der vier bilanzierten Elemente (C, H, O und N) von der gesamten C-Molmasse, in die auch weitere Elemente wie Phosphor, Schwefel, Chlor etc. eingehen, zu ermitteln:

$$\kappa = \frac{M_C + I_H M_H + I_O M_O + I_N M_N}{M'} \quad (33)$$

mit  $M_C$  als Molmasse des Kohlenstoffs,  
 $M_H$  als Molmasse des Wasserstoffs,  
 $M_O$  als Molmasse des Sauerstoffs,  
 $M_N$  als Molmasse des Stickstoffs,  
 $I_H$  als molarer Wasserstoffanteil des Substrates,  
 $I_O$  als molarer Sauerstoffanteil des Substrates,  
 $I_N$  als molarer Stickstoffanteil des Substrates und  
 $M'$  als gesamte C-Molmasse.,

Die Ertragskoeffizienten in C-molarer Form können dann folgendermaßen aus den massebezogenen Ertragskoeffizienten ermittelt werden:

$$Y'_{\Lambda_i/\Lambda_j} = \frac{\kappa_i M'_j}{\kappa_j M'_i} Y_{\Lambda_i/\Lambda_j} \quad (34)$$

mit  $\Lambda_{i,j}$  als Größe i, j und  
 $M'_{i,j}$  als C-Molmasse der Komponente i, j.

Die Ertragskoeffizienten Sauerstoff/Substrat sowie Kohlendioxid/Substrat können meßtechnisch erfaßt werden. Mit Hilfe der Beziehung aus Gl. 43 und den Auswertgleichungen Gl. 26 für die Substratabbaugeschwindigkeit, Gl. 25 und Gl.27 für die Sauerstoffverbrauchs- bzw. CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeit, lassen sich der Ertragskoeffizient Sauerstoff/Substrat in C-molarer Form

$$Y'_{O_2/S} = \frac{r_{O_2} M_C}{r_{S,TOC} M_{O_2}} \quad (35)$$

mit  $M_{O_2}$  als Molmasse des Sauerstoffs (O<sub>2</sub>) und

$r_{S,TOC}$  als Substratabbaugeschwindigkeit bezogen auf den Summenparameter TOC

und der Ertragskoeffizient Kohlenstoff/Substrat in C-molarer Form

$$Y'_{C/S} = \frac{r_{CO_2} M_C}{r_{S,TOC} M_{CO_2}} \quad (36)$$

mit  $M_{\text{CO}_2}$  als Molmasse des Kohlendioxids,

schreiben. An den Gln. 33 und 34 kann man auch erkennen, daß der stoffbezogene Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat nur ermittelbar ist, wenn die elementare Zusammensetzung des Substrats bekannt ist. Bezogen auf Summenparameter ist er auch so ermittelbar. Dieser Nachteil ist allerdings gering, da bei Substraten, für die der Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat üblicherweise auf die Substratmasse bezogen angegeben wird, die elementare Zusammensetzung bekannt sein dürfte.

#### 6.4.4 Prozeßüberwachung durch On-line-Messungen

##### 6.4.4.1 Beschreibung des aeroben Stoffwechsels von Mikroorganismen durch Elementarbilanzen

Zur Prozeßüberwachung und -regelung von mikrobiellen Stoffumwandlungsprozessen benötigt man Informationen über die Prozeßkenngrößen, von denen die Biomasse- und Substratkonzentration von Interesse sind. Die Größen sind aber nur durch Beprobung und Analyse meßbar, so daß die Ergebnisse erst mit einer zeitlichen Verzögerung zur Verfügung stehen. Eine Prozeßkontrolle und -regelung ist so nicht möglich. Dagegen können die Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich des Sauerstoffs und des Kohlendioxids, sowie der pH-Wert und die Temperatur leicht on-line erfaßt werden. Mit Hilfe eines reaktionstechnischen und eines kinetischen Modells kann dann von den Meßgrößen auf die Zielgrößen geschlossen werden. Allerdings ist die Ermittlung kinetischer Koeffizienten oft schwierig, weil die Reaktionsgeschwindigkeit von mehreren sich gleichzeitig ändernden Einflußgrößen abhängt (Konzentration, pH-Wert, Temperatur ...).

Daher führt dieser Weg bei den in dieser Arbeit eingesetzten Abwässern nicht zum Ziel. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Wissen über die elementare Zusammensetzung der Substrate, der Biomasse und der Produkte zu nutzen, indem man Elementarbilanzen für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufstellt. Die anderen Elemente sind in der Biomasse in so kleinen Konzentrationen vorhanden, daß ihre Berücksichtigung nicht erforderlich ist. Wenn in einem Substrat noch weitere oben nicht aufgeführte Elemente vorhanden sind, kann über ihre Freisetzung direkt auf die Substratkonzentration geschlossen werden (z.B. Chloridfreisetzung beim Abbau chlororganischer Verbindungen).

Eine Schwierigkeit ist noch zu überwinden: In einem komplexen Abwasser sind eine Vielzahl von Verbindungen enthalten, die durch Einzelstoffanalytik nur zum Teil festgestellt werden können. Daher wird hier ein Weg gewählt, die elementare Zusammensetzung mit Hilfe von Summenparametern zu ermitteln.

Allgemein kann eine organische Verbindung in C-molarer Form folgendermaßen dargestellt werden:  $\text{CH}_{1\text{H}}\text{O}_{1\text{O}}\text{N}_{1\text{N}}$ . Mit Hilfe des Summenparameters TOC (total organic carbon) kann die Konzentration als C-molare Größe ermittelt werden:

$$c'_I = \frac{c_{I,TOC}}{M_C} \quad (37)$$

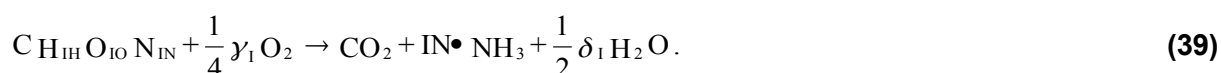
mit  $c_{I,TOC}$  als Konzentration der Komponente gemessen als TOC.

Wenn nun noch der TON (total organic nitrogen) bestimmt wird, ergibt sich für den molaren Stickstoffanteil eines C-Moles der Verbindung

$$IN = \frac{c_{I,TON}}{M_N c'_I} \quad (38)$$

mit  $c_{I,TON}$  als Konzentration der Komponente gemessen als TON.

Weiterhin wird noch die Konzentration des gesamten Sauerstoffbedarfs zur vollständigen chemischen Oxidation der Verbindung benötigt (TOD (total oxygen demand)), der für viele Verbindungen mit dem Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) gut angenähert werden kann. Die vollständige Oxidation einer organischen Verbindung kann folgendermaßen beschrieben werden:



Hierbei findet man aus der Stöchiometrie:

$$\gamma_1 = 4 + IH - 2 IO - 3 IN \quad (40)$$

als Reduktionsgrad der Verbindung und

$$\delta_1 = IH - 3 IN \quad (41)$$

als Protonierungsgrad der Verbindung.

Aus Gl. 42 und Gl. 43 kann die Beziehung zwischen der Konzentration der Verbindung als TOD und dem Reduktionsgrad hergestellt werden:

$$c_{I,TOD} = c'_I \frac{1}{4} \gamma_1 M_{O_2} - \gamma_1 = \frac{4 c_{I,TOD}}{c'_I M_{O_2}} \quad (44)$$

mit  $c_{I,TOD}$  als Konzentration der Komponente gemessen als TOD.

Eine Sauerstoffbilanz aus Gl. 39 liefert für den C-molaren Sauerstoffanteil der Verbindung

$$IO = 2 - \frac{1}{2} \gamma_1 + \frac{1}{2} \delta_1 \quad (45)$$

und eine Wasserstoffbilanz aus Gl. 46 ergibt für den C-molaren Wasserstoffanteil der Verbindung:

$$IH = 3 IN + \delta_1 \quad (47)$$

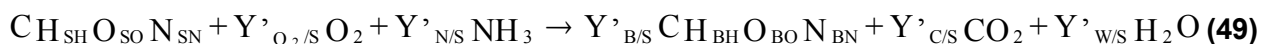
Der Protonierungsgrad  $\delta_1$  bleibt dabei unbekannt.

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Biomasse ist schwierig. Einige Autor(inn)en haben für verschiedene Mikroorganismen die Zusammensetzung ermittelt. Ihre Ergebnisse sind in Tab. A11 zusammengestellt. Man erkennt, daß die Angaben nicht sehr schwanken, so daß durch eine Mittelwertbildung eine Standardbiomassezusammensetzung gebildet wird.

Die Bruttoreaktionsgleichung vom aeroben mikrobiellen Schadstoffabbau kann folgendermaßen beschrieben werden (**von Stockar und Birou, 1989** und **von Stockar und Marison, 1989**):



In C-molarer Form und mit der Annahme, daß keine Dead-end-Metabolite entstehen, Ammoniak als N-Quelle dient und keine Nitrifikation stattfindet, folgt daraus:



mit	$Y'_{O_2/S}$	als Ertragskoeffizient Sauerstoff/Substrat,
	$Y'_{N/S}$	als Ertragskoeffizient Stickstoff/Substrat,
	$Y'_{B/S}$	als Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat,
	$Y'_{C/S}$	als Ertragskoeffizient Kohlendioxid/Substrat und
	$Y'_{W/S}$	als Ertragskoeffizient Wasser/Substrat (alle in der C-molaren Form) sowie
	SH	als molarer Wasserstoffanteil des Substrates,
	SO	als molarer Sauerstoffanteil des Substrates,
	SN	als molarer Stickstoffanteil des Substrates,
	BH	als molarer Wasserstoffanteil der Biomasse,
	BO	als molarer Sauerstoffanteil der Biomasse und

BN als molarer Stickstoffanteil der Biomasse.

In der Gl. 46 treten fünf Ertragskoeffizienten und der Protonierungsgrad, der zur Ermittlung von SO und SH notwendig wäre, des Substrates auf. Aus der Gl. 46 können vier Gleichungen aus den Elementarbilanzen gewonnen werden, so daß zur Lösung des Gleichungssystems zwei Ertragskoeffizienten zu bestimmen sind. So ergeben sich folgende Elementarbilanzen für die Elemente:

**Kohlenstoff:**

$$Y'_{B/S} = 1 - Y'_{C/S} \quad (50)$$

**Sauerstoff** (unter Verwendung von Gl. 51):

$$Y'_{W/S} = \frac{1}{2} \delta_s - \frac{1}{2} \gamma_s + 2 Y'_{O_2/S} - 2 Y'_{C/S} - BO Y'_{B/S} + 2 \quad (52)$$

**Wasserstoff** (unter Verwendung von Gl. 53):

$$Y'_{W/S} = \frac{1}{2} \delta_s + \frac{3}{2} Y'_{N/S} - \frac{BH}{2} Y'_{B/S} + \frac{3}{2} SN \quad (54)$$

Fehler! Textmarke nicht definiert. **Stickstoff:** mit Gl. 55:

$$Y'_{N/S} = BN (1 - Y'_{C/S}) - SN \quad (56)$$

Die beiden Ertragskoeffizienten Kohlendioxid/Substrat ( $Y'_{C/S}$ ) und Sauerstoff/Substrat  $Y'_{O_2/S}$  in C-molarer Form sind leicht meßbar. So kann der Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat ( $Y'_{B/S}$ ) aus Gl. 47 errechnet werden. Anschließend kann der Ertragskoeffizient Stickstoff/Substrat ( $Y'_{N/S}$ ) aus Gl. 50 ermittelt werden. Der Protonierungsgrad des Substrats sowie der Ertragskoeffizient Wasser/Substrat ( $Y'_{W/S}$ ) kann nicht aus den Gl. 48 und Gl.49 bestimmt werden, weil dieses Gleichungssystem singular ist. Diese beiden Größen sind mit Summenparametern also nicht ermittelbar. Teilt man Gl. 48 durch Gl. 49, erhält man unter Verwendung von Gl. 40

$$Y'_{B/S} = \frac{\gamma'_s}{\gamma'_B} - \frac{4}{\gamma'_B} Y'_{O_2/S} \quad (57)$$

Verwendet man den Reduktionsgrad der Biomasse  $\gamma_B$  aus der Literatur (Tab. A11) und ermittelt den Reduktionsgrad des Substrates  $\gamma_s$  mit Gl. 42, kann man den Ertragskoeffizienten und Biomasse/Substrat  $Y'_{B/S}$  sowohl mit Hilfe der Gl.47 als auch mit Gl. 51 ermitteln.

Die Überprüfung der Verwendung von Summenparametern zur Ermittlung des Reduktionsgrades und der Substratkonzentration in C-molarer Form erfolgt an einem synthetischen Abwasser, das methylierte und chlorierte Phenole bekannter Konzentrationen enthält. Neben der gaschromatischen Bestimmung der Einzelstoffe wurden auch die Summenparameter CSB und TOC bestimmt. Organischer Stickstoff war nicht vorhanden. Daher wurde für alle Meßtage, an denen die Komponenten des Zulaufs gaschromatographisch bestimmt wurden, die sich aus ihnen ergebende theoretische Konzentration als TOC und als TOD (CSB) berechnet. Wenn beide Konzentrationen keine Unterschiede aufweisen, können zur Ermittlung der Konzentration des Substrats in C-molarer Form (Gl. 58) und des Reduktionsgrades (Gl. 59) herangezogen werden. Extrem große Ausreißer der Differenz beider Bestimmungsmethoden wurden mit dem Grubbs-Ausreißer-Test bei  $P=90\%$  eliminiert. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in Tab. 19 zusammengestellt. Für die Konzentration gemessen als CSB ergibt sich kein signifikanter Unterschied in den Mittelwerten, für die Konzentration gemessen als TOC ergibt sich kein hochsignifikanter Unterschied in den Mittelwerten. Die Varianzen der Meßreihen unterscheiden sich ebenfalls nicht signifikant (TOC) bzw. hochsignifikant (CSB). Aufgrund der relativ großen Meßwertschwankungen ist der zufällige Fehler für beide Größen recht hoch. Die Anwendung der Summenparameter zur Ermittlung der molaren Anteile der Elemente zum Aufstellen von Elementarbilanzen scheint aber gerechtfertigt, da die systematischen Fehler recht klein bleiben. Die statistischen Methoden und Kennzahlen wurden dem Buch "**Statistische Methoden in der Wasseranalytik, 1985**" entnommen.

#### **6.4.4.2 Ermittlung der Substrataustrittskonzentration eines Bioreaktors durch die Anwendung von On-line-Meßtechnik**

Die Kenntnis der elementaren Zusammensetzung der Biomasse und des Substrats ermöglicht es, aus den On-line-Meßtechnik der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und der Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit die Substrataustrittskonzentration, gemessen als Summenparameter, unter Verwendung des Wissen der Prozeßkenngrößen der Zulaufkonzentration und dem Betriebspunkt zu einem vorherigen Zeitpunkt zu berechnen. Je kürzer die Intervalle der Beprobung sind, um so zuverlässiger läßt sich der Reaktorzustand in der Zwischenzeit prognostizieren. Die Substrataustrittskonzentration wird nach dem in Tab. 20 dargestellten Schema ermittelt.

Neben den Umsatzgeschwindigkeiten bezüglich des Substrates, aus denen dann die Substrataustrittskonzentration berechnet werden kann, erhält man auch die Biomassebildungsgeschwindigkeit, Gl. 66, und daraus den Massenstrom an anfallendem Überschußschlamm, Gl. 67. Dadurch, daß zwei Ertragskoeffizienten aus unabhängigen Größen ermittelt werden können, fallen zwei Rechenwerte für die Substratabbaugeschwindigkeit an (Gl. 60 und Gl. 61). Auf diese Weise kann immer überprüft werden, ob eine Übereinstimmung vorliegt, Gl. 63. Ein Nachteil dieses Modells ist die Schwierigkeit, es auf dynamische Prozesse zu übertragen. Hierfür müssen die Massenbilanzen und die Prozeßgrößen instationär formuliert werden, und die Umsatzgeschwindigkeiten mit einem Prozeßrechner on-line erfaßt und ausgewertet werden. Auf diese Weise sollte es auch möglich sein, Änderungen der Austrittskonzentrationen abzuschätzen. Eine Erweiterung, die auch schwankende Zulaufkonzentrationen erfaßt, ist so nicht möglich. Es sollte versucht werden, die Zulaufkonzentrationen möglichst konstant zu halten. Aussagen über die Elimination von Einzelstof-

fen können nicht gewonnen werden; es können aber Vergleiche zu Systemzuständen mit vollständiger Einzelstoffelimination hergestellt werden (Erfahrung).



**Tab. 7:** Überprüfung der Vergleichbarkeit der Meßgrößen CSB und TOC mit den gaschromatisch ermittelten und theoretisch errechneten

Test	Prüfgröße	Tabellenwert	Signifikanz-niveau	CSB-Test	TOC-Test
Mittelwert t-Test	Gl. 62	2,576	0,99	1,442	
		3,291	0,999		2,865
Varianz-F-Test	Gl. 63	1,53	0,99		1,195
		1,76	0,999	1,638	
Anzahl vor/nach Grubbs-Test	Gl. 64	2,745	0,90	123/119	113/112
Mittelwert $\overline{x_V}, \overline{x_R}$	Gl. 65			621/644	184/200
Varianz $s_V^2, s_R^2$	Gl. 66			11371/18626	1589/1898
system. Fehler	Gl. 67			0,04	0,08
zufälliger Fehler	Gl. 68			0,13	0,18
Definitionen:					
Mittelwert	$\overline{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N x_i \tag{52}$				
Varianz	$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \overline{x})^2 \tag{53}$				
Prüfgröße für Grubbs-Ausreißer Test	$\frac{ \overline{x^*} - \overline{x} }{s} \tag{54}$				
Prüfgröße für den Mittelwert t-Test	$\frac{\frac{ \overline{x_V} - \overline{x_R} }{\sqrt{\frac{(N_V-1)s_V^2 + (N_R-1)s_R^2}{N_V + N_R - 1}}}}{\sqrt{\frac{N_V N_R}{N_V + N_R}}} \tag{55}$				
Prüfgröße für den Varianz f-Test	$\frac{\max(s_V^2, s_R^2)}{\min(s_V^2, s_R^2)} \tag{56}$				

systematischer Fehler	$\frac{\overline{X_V} - \overline{X_R}}{\overline{X_R}} \quad (57)$
zufälliger Fehler	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{Vi} - X_{Ri} - (\overline{X_V} - \overline{X_R}))^2}{N-1}} \quad (58)$

**Tab. 8:** Rechenschema zur Ermittlung der Substrataustrittskonzentration (CSB bzw. TOC), der Substratabbau- und der Biomassebildungsgeschwindigkeit sowie dem Überschußschlammmassenstrom

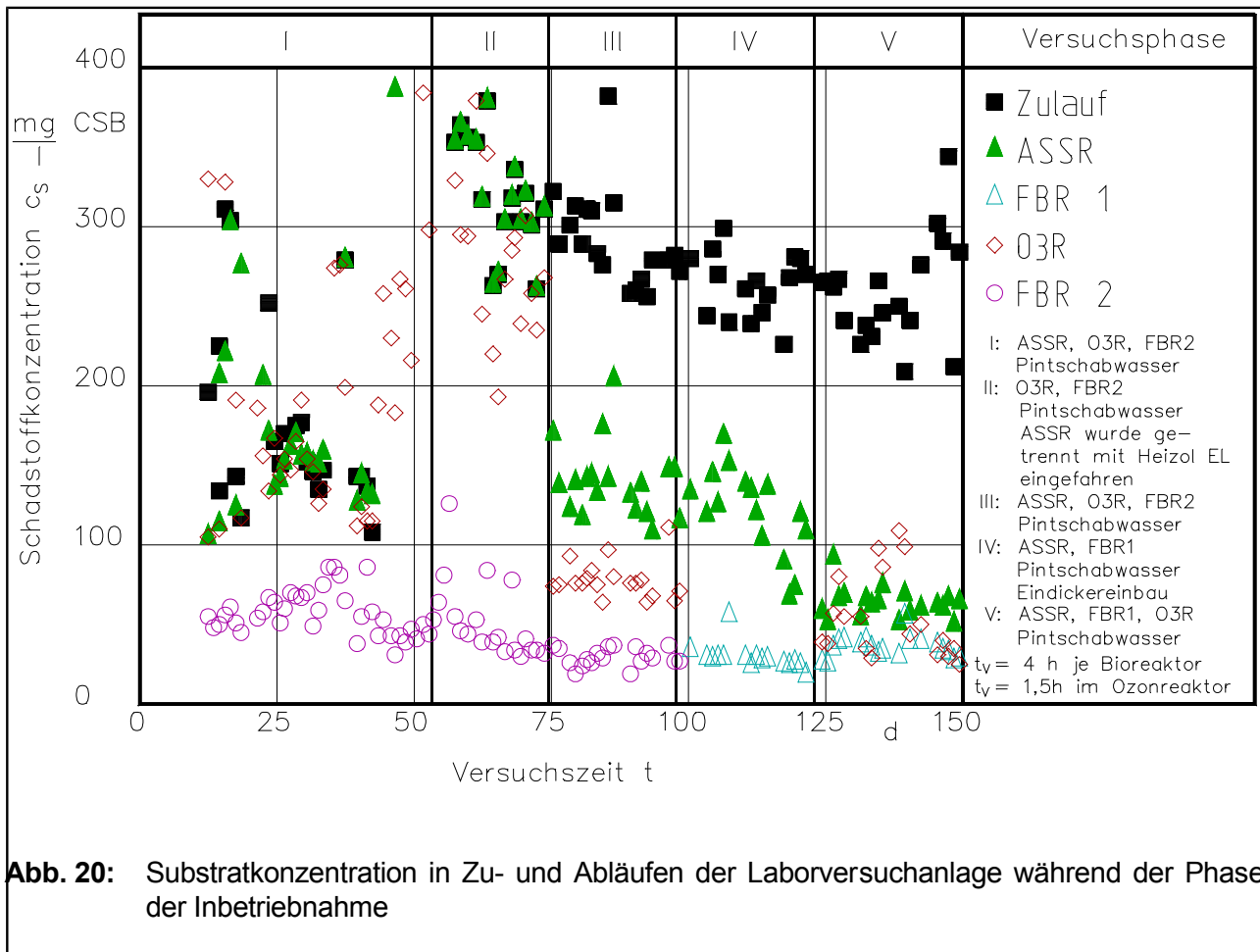
Bekannte Prozeßkenngrößen	Ertragskoeffizienten aus letzten Messungen
$0, V_R, C_{S0.TOC}, C_{S0.CSB}, r_{O_2}, r_{CO_2}$	$Y'_{O_2/S}$ 53 Gl. 69, $Y'_{C/S}$ 54 Gl. 70, $Y'_{B/S.1}$ 55 Gl. 71 bzw. $Y'_{B/S.2}$ 56 Gl. 72 $\wedge$ $\overline{Y'_{B/S}} = \frac{1}{2} (Y'_{B/S.1} + Y'_{B/S.2})$ (59)
Ermittlung der Substratabbaugeschwindigkeit	
aus der CO <sub>2</sub> -Bildung: $r_{S.TOC.1} = \frac{r_{CO_2} M_C}{Y'_{C/S} M_{CO_2}}$ (60)	aus dem O <sub>2</sub> -Verbrauch: $r_{S.TOC.2} = \frac{r_{O_2} M_C}{Y'_{O_2/S} M_{O_2}}$ (61)
$\overline{r_{S.TOC}} = \frac{1}{2} (r_{S.TOC.1} + r_{S.TOC.2})$ (62)	$\Gamma =  r_{S.TOC.1} - r_{S.TOC.2} $ (63)
$r_{S.CSB} = \overline{r_{S.TOC}} \frac{C_{S0.CSB}}{C_{S0.TOC}}$ (64)	$c_{S1} = c_{S0} - r_S \frac{V_R}{\dot{V}_0}$ (65)
$r_B = \overline{r_{S.TOC}} \overline{Y'_{B/S}} \frac{M_B}{M_C}$ (66)	$\dot{m}_{B.\dot{o}} = r_B \frac{V_R}{\dot{V}_0}$ (67)

## **7 Ergebnisse und Diskussion**

### **7.1 Ergebnisse mit einer Öl/Wasser-Emulsion, hergestellt aus Altölkonzentrat vom Pintschgelände (Pintschabwasser)**

#### **7.1.1 Inbetriebnahme der Versuchsanlage**

Die Laborversuchsanlage wurde mit drei Reaktoren, dem Airlift-Schlaufensuspensionsreaktor (ASSR) mit Aktivkoks DegusSorb HKW 1 als Trägermaterial, dem Ozonreaktor (O<sub>3</sub>R) und einem Festbettumlaufreaktor (FBR2) mit einer Schüttung aus Aktivkoks DegusSorb C 25 in Betrieb genommen. In Abb. 20 ist die Schadstoffkonzentration, gemessen als CSB, über der Versuchszeit dargestellt. Die Verweilzeit je Bioreaktor betrug 4 h und im Ozonreaktor 1,5 h. Zunächst wurde der ASSR ohne Nachklärbecken betrieben. In der ersten Versuchphase kam es im ASSR und im Ozonreaktor, der nur mit Druckluft begast wurde, zu keinem Schadstoffabbau. Im Festbettreaktor wurden allerdings 60 - 70 % des CSB abgebaut. Es gelang in dieser Phase nicht, Mikroorganismen auf dem Aktivkoks im ASSR zu immobilisieren oder ausreichend Biomasse im Abscheider zurückzuhalten. Deshalb wurde in der zweiten Versuchsphase der ASSR getrennt mit einer Heizöl EL o/w-Emulsion bei einer erhöhten hydraulischen Belastung betrieben. In dieser Phase stieg der Abbau im Festbettreaktor an. Auf dem Aktivkoks im ASSR kam es zu einem mit bloßem Auge sichtbaren Bewuchs, der sich aber wieder ablöste, als die Verweilzeit verlängert wurde.



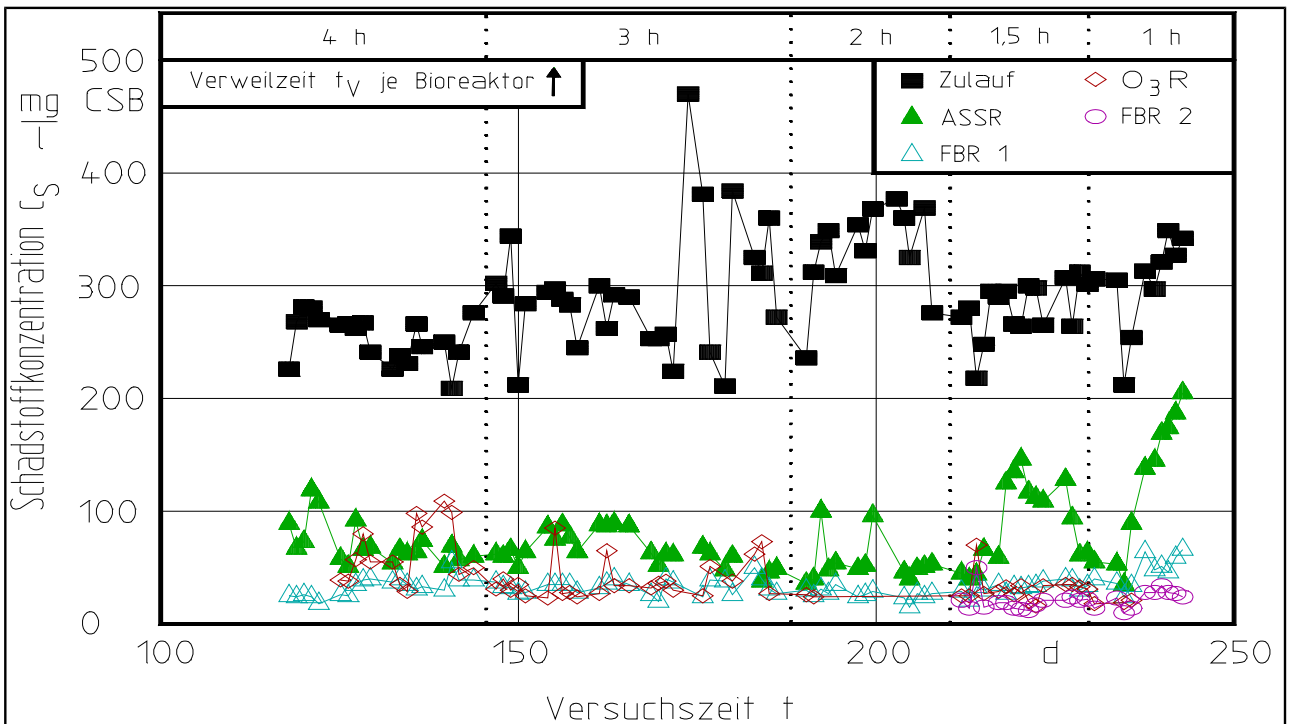
Nachdem der ASSR wieder als erste Stufe an die Versuchsanlage angekoppelt wurde (Phase III), leistete er einen ca. 50 %igen CSB-Abbau. Die Mikroorganismen wuchsen allerdings nicht auf dem Aktivkoks, sondern bildeten Flocken, die nur sehr schlecht mit dem Abscheider abgeschieden werden konnten. Durch den Biomassenauswurf in den Ozonreaktor hinein kam es dort zu einem weiteren Abbau. In der vierten Versuchsphase war der Ozonreaktor nicht in Betrieb. Dem ASSR wurde ein Eindicker mit Schlammrückführung nachgeschaltet. Darauf erhöhte sich der CSB-Abbaugrad auf 80 %, wobei die Ablaufkonzentration des Festbettreaktors unverändert blieb. In der fünften Versuchsphase wurde der Ozonreaktor als dritte und letzte Stufe betrieben und mit ozonhaltigem Sauerstoff begast. Die Abbauleistungen des ASSR's und des Festbettreaktors blieben unverändert. Durch die Ozonierung wurde die Ablaufkonzentration nicht vermindert, sondern erhöht, was an der chemischen Hydrolyse der in den Ozonreaktor eingetragenen Mikroorganismen lag.

In der Einfahrphase der Versuchsanlage gelang es, die Schadstoffkonzentration um 80 % CSB im ASSR bei einer Verweilzeit von 4 h zu vermindern. Der Festbettreaktor reduzierte die Schadstoffkonzentration um 90 % CSB der Zulaufkonzentration in weiteren 4 h Verweilzeit. Durch eine anschließende Ozonierung konnte die Schadstoffkonzentration nicht weiter vermindert werden.

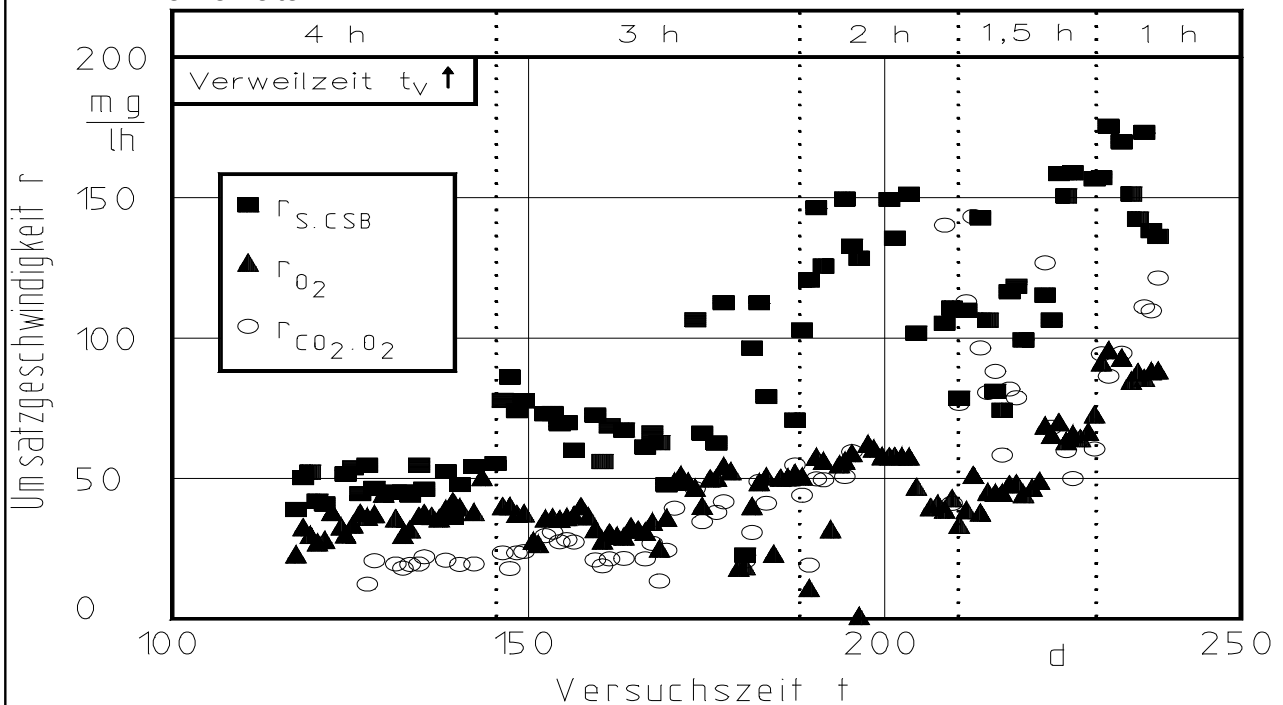
### 7.1.2 Erhöhung der hydraulischen Belastung der Versuchsanlage

Nachdem für die Abbaugrade in der Versuchsanlage befriedigende Ergebnisse erreicht worden waren, wurde die Verweilzeit verringert, um die Leistungsgrenze der Versuchsanlage zu ermitteln. In Abb. 6 sind die Schadstoffkonzentration des Zulaufs und der Abläufe der Reaktoren über der Versuchszeit dargestellt. Vom 207. Versuchstag an wurde die Anlage mit einem zweiten weiteren Festbettreaktor (FBR1) betrieben. Eine Reduzierung der Verweilzeit von 4 auf 2 h je Bioreaktor hatte keinen Einfluß auf die Schadstoffkonzentration im Ablauf des ASSR's und des ersten Festbettreaktors.

Erst bei einer Verweilzeit von 1,5 h je Bioreaktor kam es zu einer deutlichen Erhöhung der Schadstoffablaufkonzentration des ASSR's, die aber auf ca. 60 mg/l CSB vermindert werden konnte, nachdem die Biomasseabscheidung und -rückführung, durch den Einbau eines Eindickers und der Wahl eines geeigneten Rücklaufvolumenstroms, optimiert worden waren (Abb. 21). Die Ablaufkonzentrationen des ersten Festbettreaktors lagen nur wenig über den Werten bei einer längeren Verweilzeit. Erst bei einer Verweilzeit von 1 h je Bioreaktor kam es zu einer deutlichen Reduzierung des Abbaugrades im ASSR und im ersten Festbettreaktor. Die Ozonierung hatte keinen Einfluß auf die Schadstoffreduktion. Die Schadstoffablaufkonzentrationen des zweiten Festbettreaktors lagen bei einer Verweilzeit von 1,5 h deutlich unter denen des ersten Festbettreaktors; dies kann allerdings auf Adsorption an Aktivkoks zurückgeführt werden, da der zweite Festbettreaktor zum Teil mit unbeladenem Aktivkoks aufgefüllt worden ist. Bei einstündiger Verweilzeit werden Ablaufkonzentrationen erreicht, wie sie bei einer längeren Verweilzeit auch vom ersten Festbettreaktor erzielt wurden. In Abb. 22 sind die Schadstoffabbau-, die Sauerstoffverbrauchs- und die Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeiten im ASSR über der Versuchszeit dargestellt. Es ist zu erkennen, wie die Schadstoffabbaugeschwindigkeit von ca. 40 mg/lh CSB auf ca. 160 mg/lh CSB durch die Verweilzeitreduktion erheblich gesteigert werden konnte, weil sich die Biomassekonzentration im ASSR auf ca. 4 g/l oTS erhöhen ließ.



**Abb. 21:** Substratkonzentration in Zu- und Abläufen der Laborversuchsanlage bei unterschiedlichen Verweilzeiten



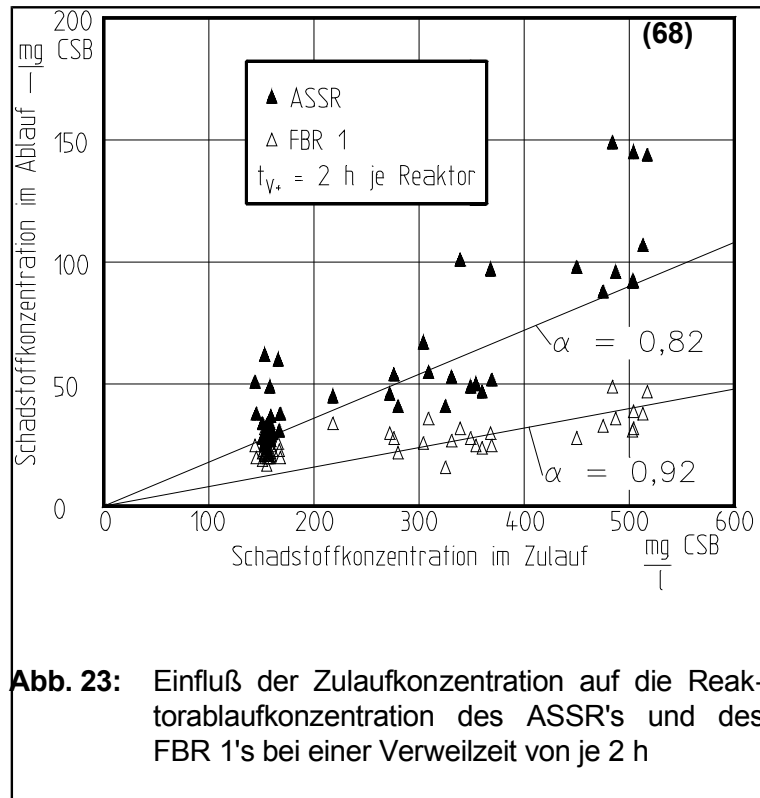
**Abb. 22:** Einfluß der Verweilzeit auf die Schadstoffabbau-, die Sauerstoffverbrauchs- und die Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit im ASSR

### 7.1.3 Variation der Schadstoffkonzentration im Zulauf

Bei einer Verweilzeit von 2 h je Bioreaktor wurde die Zulaufkonzentration variiert. In Abb. 7 sind die Schadstoffkonzentration der Abläufe des ASSR's und des ersten Festbettreaktors als Funktion der Schadstoffzulaufkonzentration dargestellt. Im ASSR werden unabhängig von der Zulaufkonzentration ca. 82 % Abbau erreicht; allerdings liegen bei einer Zulaufkonzentration von 500 mg/l CSB fast alle Meßwerte oberhalb dieser Linie. Somit stellt eine Raumbelastung

$$B_R = \frac{\dot{V}_0 c_{S0}}{V_R}$$

von 250 mg/lh CSB die obere Belastungsgrenze des luftbegasteten ASSR's mit Schlammrückführung dar, wenn man einen Abbaugrad von etwa 80 % erreichen will. Dieses Ergebnis ergibt sich auch aus der Verweilzeitreduktion. Bei einer Zulaufkonzentration von 300 mg/l CSB wird bei einer Verweilzeit von 1 h der Abbau schlechter (vgl. Kap. 6.2).



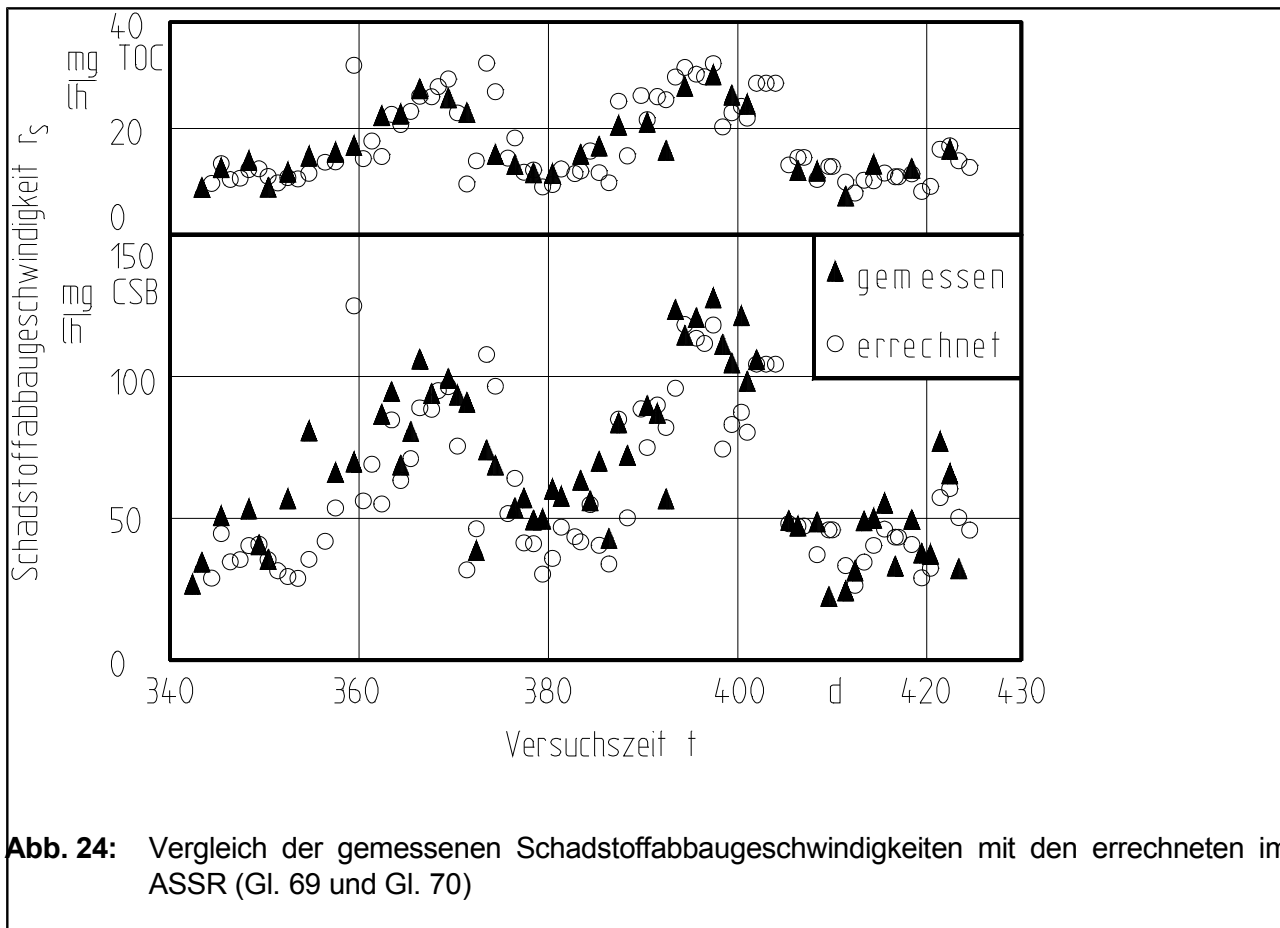
Nach dem ersten Festbettreaktor wurde ein 92 %iger CSB-Abbau erreicht. Nur bei einer sehr kleinen Zulaufkonzentration von 150 mg/l CSB werden nur 88 % erreicht. Das liegt daran, daß die Substratkonzentration in einem Bioreaktor nicht beliebig sinken kann, weil sich Bakterienzuwachs und Bakteriensterben im stationären Betrieb ausgleichen müssen. Die biologische Leistungsfähigkeit des ersten Festbettreaktors ist noch nicht erreicht; jedoch kommt es bei einem schlechten Abbau im ASSR sehr schnell zu Verstopfungen im Festbett, so daß rückgespült werden muß. Lange Standzeiten des ersten Festbettreaktors sind nur bei einer guten Funktion, d.h. einer weitgehenden Biomasserückhaltung und bei hinreichend hohem Abbaugrad des ASSR's erreichbar.

### 7.1.4 On-line-Überwachung der Versuchsanlage durch die Messung der Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit

Die Meßgrößen, die zur Ermittlung der Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit nötig sind, wurden erst ab dem 340. Versuchstag in einem hinreichend kurzen zeitlichen Abstand ermittelt. In dieser Versuchsphase wurde die Laborversuchsanlage mit Sand als Trägermaterial im ASSR und in den



Festbettumlaufreaktoren in Betrieb genommen. Sie war durch eine große Schwankungsbereite der Abbauleistung im ASSR gekennzeichnet.



In Abb. 24 sind die gemessenen Substratabbaugeschwindigkeiten auf der Basis des CSB's und des TOC's denen auf Basis der Elementarbilanz aus On-line-Messungen gewonnen Substratabbaugeschwindigkeiten gegenübergestellt. Bei doch erheblichen Abweichungen folgt der approximierter Verlauf dem gemessenen. Die großen Abweichungen sind auf den großen zeitlichen Abstand der Messungen für die Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeiten, die täglich einmal gemessen wurden, zurückzuführen. Darüber hinaus kam es noch zu Schwankungen in der Substratzulaufkonzentration, die auch erst mit großer Verzögerung berücksichtigt werden können. Betriebsstörungen können auf diese Weise allerdings gut erkannt werden, so daß u.U. in den Prozeß erfolgreich eingegriffen werden kann.

**Tab. 9:** Ertragskoeffizienten im Untersuchungszeitraum vom 340. bis 430. Versuchstag

	Y' <sub>O<sub>2</sub>/S</sub>	Y' <sub>C/S</sub>	Y' <sub>N/S</sub>	Y' <sub>B/S</sub> Gl. 71	Y' <sub>B/S</sub> Gl. 72
	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
Mittelwert	0,811	0,679	0,085	0,377	0,478
Varianz s <sup>2</sup>	0,026	0,056	0,023	0,023	0,024
s/	0,198	0,347	0,337	0,401	0,322
	Y <sub>O<sub>2</sub>/S</sub>	Y <sub>C/S</sub>	Y <sub>N/S</sub>	Y <sub>B/S</sub> Gl. 73	Y <sub>B/S</sub> Gl. 74
	gO <sub>2</sub> /gS	gC/gS	gN/gS	g oTS/gS	g oTS/gS
S: g TOC	2,16	-	0,10	0,77	0,97
S: g CSB	0,63	-	0,03	0,22	0,28

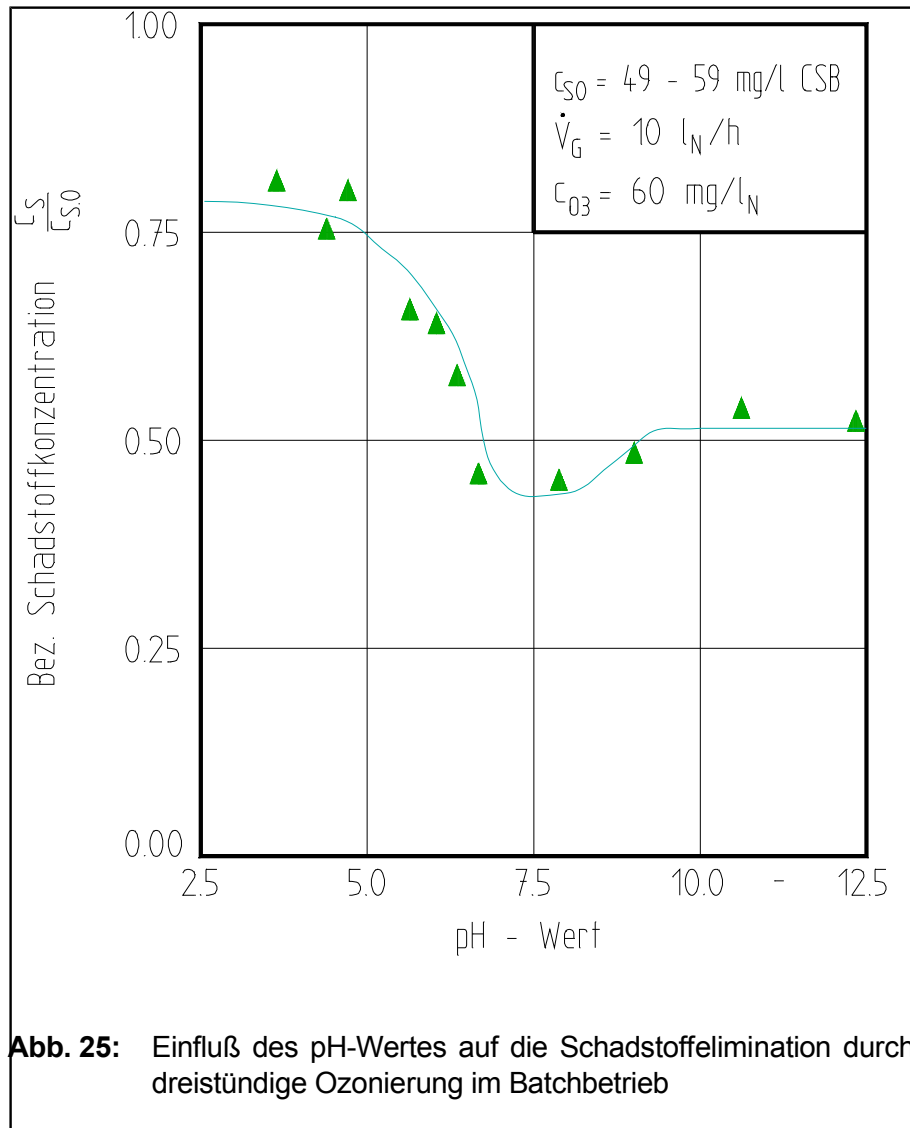
In Tab. 9 sind die Mittelwerte, Varianz und der Variationskoeffizient der Ertragskoeffizienten zusammengestellt. Obwohl sie in diesem Untersuchungszeitraum einen Variationskoeffizienten von ca. 30 % aufweisen, kann die Substratabbaugeschwindigkeit durch On-line-Messungen erfaßt werden. Der Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat, der auf zwei Wegen ermittelt werden kann, weist Differenzen auf, die möglicherweise auf einen unvollständigen Aufschluß der emulgierten Stoffe im TOC-Analysator zurückzuführen sind. Sie liegen aber in einem Bereich, der nach Literaturangaben zu erwarten ist. Die Menge des assimilierten Stickstoffs, die sich aus dem Ertragskoeffizienten Stickstoff/Substrat ergibt, wurde nicht beobachtet. Der Reduktionsgrad, der sich aus einer Elementaranalyse des Pintschöles und des Emulgators ergibt, ist signifikant höher (5,42 gegenüber 5,19) als der aus Summenparametern geschätzte. Das ist vermutlich auf Abbauprozesse im Vorrattank zurückzuführen. Durch Stickstoffbilanzen konnte gezeigt werden, daß nur ca. die Hälfte dieser Menge benötigt wurde. Bei größeren Ammoniumkonzentrationen in Zulauf konnte die Differenz als Nitratstickstoff im Ablauf des ersten Festbettreaktors gefunden werden (**Roosbany, 1988**). Diese Nitrifikation, die im ASSR nicht stabil ablief, war auch ein Grund, daß im ersten Untersuchungszeitraum keine befriedigenden Ergebnisse durch die Auswertung der Elementarbilanzen gekoppelt mit den On-line-Meßverfahren erhalten werden konnten, da die Nitrifikation in diesem Modell unberücksichtigt blieb.

#### 7.1.5 Untersuchungen zum Einfluß der Ozonierung auf die Schadstoffreduktion und den nachfolgenden biologischen Abbau

Bei einem Abwasser mit toxischen und schwer abbaubaren Inhaltsstoffen ist eine CSB-Elimination von 90 % u.U. nicht ausreichend, um den Ablauf in einen Vorfluter einleiten zu dürfen. Deshalb ist eine chemische Nachoxidation mit Ozon vorgesehen.

### 7.1.5.1 Einfluß des pH-Wertes auf die Schadstoffreduktion beim Einsatz von Ozon

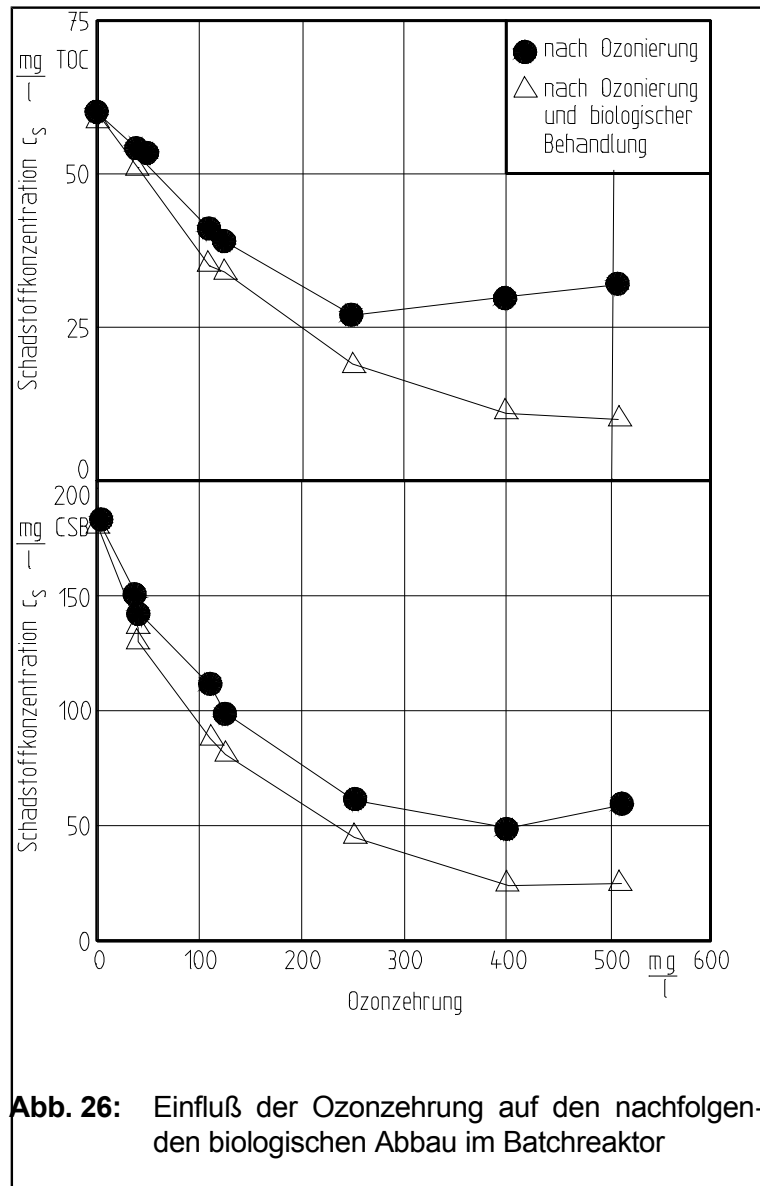
Um die Schadstoffelimination durch Ozon und den Einfluß des pH-Wertes zu untersuchen, wurden Batchversuche durchgeführt. Dazu wurden filtrierte Ablaufproben der Versuchsanlage mit einem Puffer auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und mit ozonhaltigem Sauerstoff begast. Der zeitliche Verlauf der Schadstoffkonzentration wurde durch Beprobung in 30-minütigem Abstand verfolgt. Es zeigte sich, daß nach drei Stunden keine weitere Schadstoffreduzierung zu erzielen ist. In **Abb. 25** sind die bezogenen Schadstoffkonzentrationen nach dreistündiger Begasung mit ozonhaltigem Sauerstoff als Funktion des pH-Wertes dargestellt.



Eine Schadstoffelimination ist nur zu etwa 50 % und bei einem pH-Wert von über 7 möglich. Da bei der Ozonierung saure Reaktionsprodukte entstehen (vgl. Kap. 4), ist für eine ausreichende Pufferung des Abwassers zu sorgen, damit der CSB wirksam reduziert werden kann.

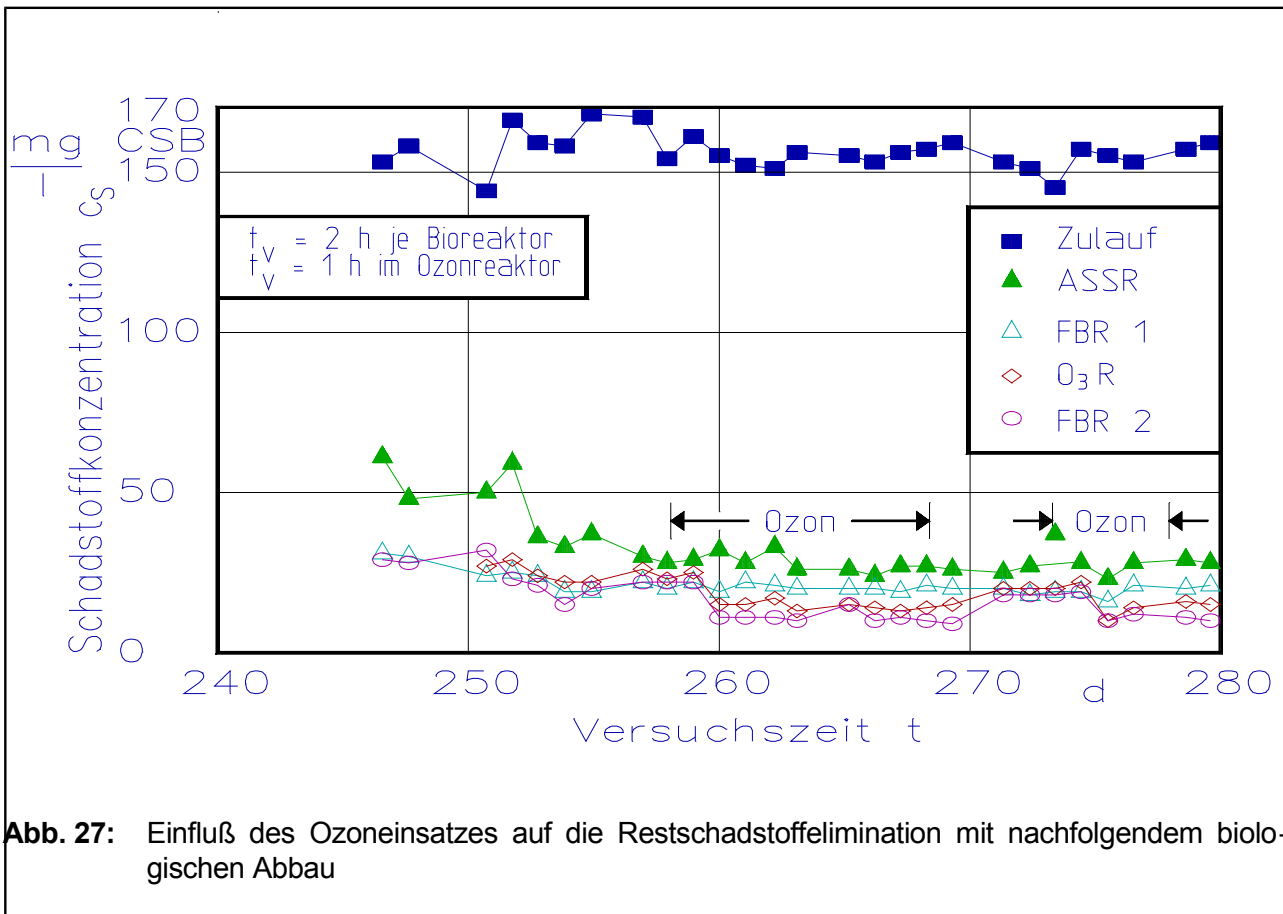
### 7.1.5.2 Einfluß der Ozondosis auf dem nachfolgenden biologischen Abbau im Batchbetrieb

Um zu untersuchen, ob ein Abwasser, das nicht mehr biologisch abbaubar ist, durch eine Ozonierung dem nachfolgenden biologischen Abbau zugänglich gemacht werden kann, wurde das eingesetzte "Pintschabwasser" (vgl. Kap. 7.1.2) in einem belüfteten Batchreaktor behandelt. Dabei wurden 91 % des CSB und 85 % des TOC abgebaut. Das so behandelte Abwasser wurde ozoniert. In Abb. 26 ist die Schadstoffkonzentration gemessen als CSB und als TOC in Abhängigkeit der Ozonzehrung dargestellt. Die Schadstoffkonzentration ließ sich um weitere ca. 70 % CSB, bzw. ca. 50 % TOC, durch die Ozonierung reduzieren. Nach der chemischen Oxidation wurde das Abwasser in Batchreaktoren mit adaptierter Biomasse biologisch weiterbehandelt, bis sich die Schadstoffkonzentration nicht weiter reduzieren ließ (92 h). Dabei war die nachfolgende biologische Reinigung umso größer, je höher die Ozonzehrung war. Insgesamt konnte die Schadstoffkonzentration, die nun biologisch nicht weiter reduzierbar ist, um 88 % CSB, bzw. um 82 % TOC vermindert werden.



### 7.1.5.3 Einfluß der Ozonierung auf den nachfolgenden biologischen Abbau in der Versuchsanlage

Welchen Einfluß eine Ozonierung eines schwer abbaubaren Abwassers auf die Schadstoffelimination und den nachfolgenden biologischen Abbau hat, geht aus Abb. 27 hervor. Dargestellt sind die Schadstoffkonzentrationen des Zulaufs und der Abläufe der Reaktoren über der Versuchszeit, gemessen als CSB. Die Versuchsphasen, in denen der Ozonreaktor mit ozonhaltigem Sauerstoff begast wurde, sind gekennzeichnet; in der übrigen Zeit wurde der Ozonreaktor mit ozonfreier Druckluft begast. Die Verweilzeit betrug 2 h je Bioreaktor und 1 h im Ozonreaktor. Die



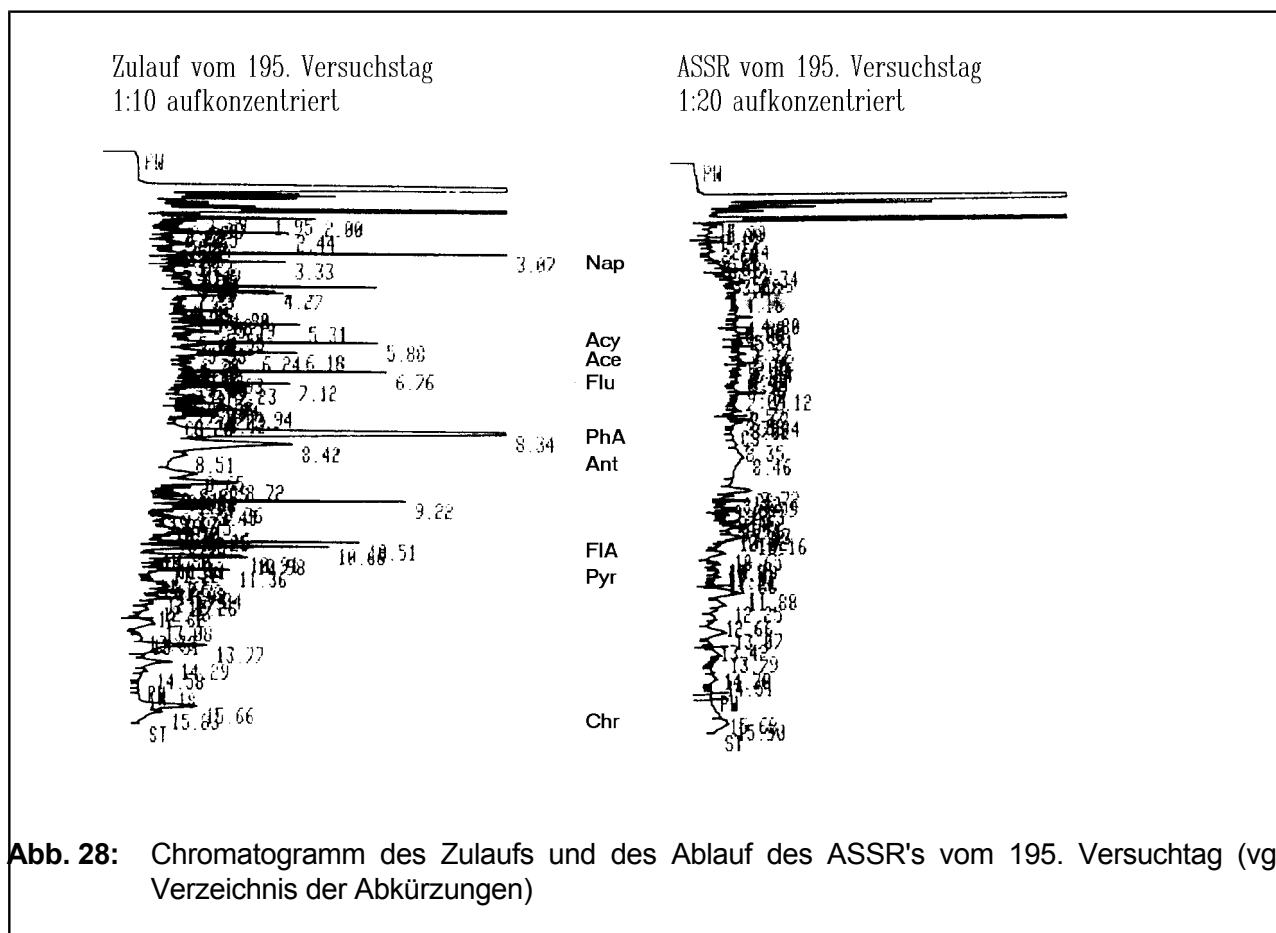
Schadstoffkonzentration im Zulauf betrug ca. 160 mg/l CSB. Nach dem ASSR waren bereits 83 % des CSB abgebaut, und nach dem ersten Festbettreaktor 88 %. Während der Begasung des Ozonreaktors mit Druckluft konnte bis zum 258. Versuchstag nach dem ersten Festbettreaktor keine weitere Schadstoffelimination festgestellt werden. Die Schadstoffkonzentration nahm im Ozonreaktor sogar noch leicht zu (ca. 3 mg/l CSB), was auf Öltröpfchen in der Druckluft zurückzuführen ist. Diese Erhöhung wurde im zweiten Festbettreaktor wieder reduziert. Daraus kann gefolgert werden, daß der biologisch abbaubare Anteil bereits nach dem ersten Festbettreaktor weitgehend eliminiert ist. Als der Ozonreaktor am 258. Versuchstag mit ozonhaltigem Sauerstoff begast wurde, konnte die Schadstoffreduktion auf 91 % gesteigert werden. Der Ozongenerator wurde so eingestellt, daß mit keiner Ozonlimitierung zu rechnen war. In vorherigen Untersuchungen konnte mit der Ozonierung keine Schadstoffreduktion erreicht

werden, weil noch organische Feststoffpartikel, die mit dem CSB nicht erfaßt wurden, in den Ozonreaktor gelangten und dort z.T. chemisch hydrolisiert wurden (vgl. Kap. 7.1.2).

Bei dem hier diskutierten Versuch war ein Volumenfilter in den Zulauf des Ozonreaktors geschaltet worden, der die Biomasse, die aus dem ersten Festbettreaktor ausgetragen wurde, abschied. Man erkennt, daß der CSB während der Ozonierung im Ozonreaktor und im nachgeschalteten FBR2 weiter reduziert werden konnte. Durch die Teiloxidation im Ozonreaktor entstanden also Reaktionsprodukte, die z.T. wieder von den Mikroorganismen im dritten Bioreaktor als C- und Energiequelle verwertet werden konnten. Dadurch wurde der Schadstoffabbau von etwa 88 % CSB auf 94 % CSB erhöht (immerhin 50 % der Restschadstoffkonzentration). Ähnlich verhielten sich die Eliminationsgrade auch bei höheren Zulaufkonzentrationen. Die Umsatzgeschwindigkeiten für Substrat (auf der Basis CSB und TOC), Sauerstoff und Kohlendioxid erhöhten sich im zweiten Festbettreaktor nach Ozonierung allerdings nicht signifikant.

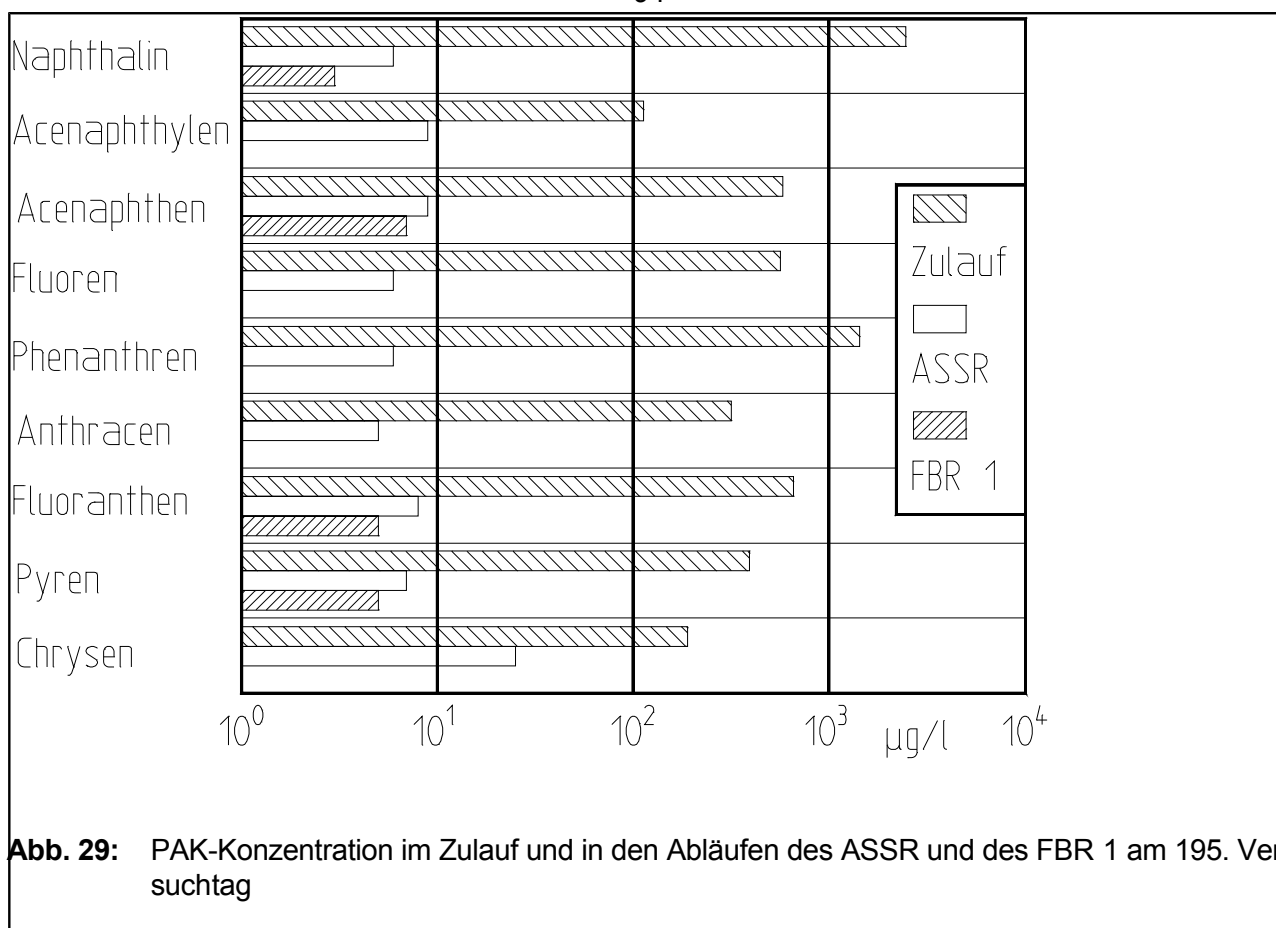
### 7.1.6 Elimination der PAK in der Versuchsanlage

Die Konzentration der PAK im eingesetzten Abwasser ist sehr hoch (vgl. Kap. 6.2.1). Sie gelten auf Grund ihrer cancerogenen Wirkung und Toxizität als Umweltschadstoffe. Wegen ihres stark lipophilen Charakters reichern sie sich im Fettgewebe von Organismen über die Nahrungskette an.

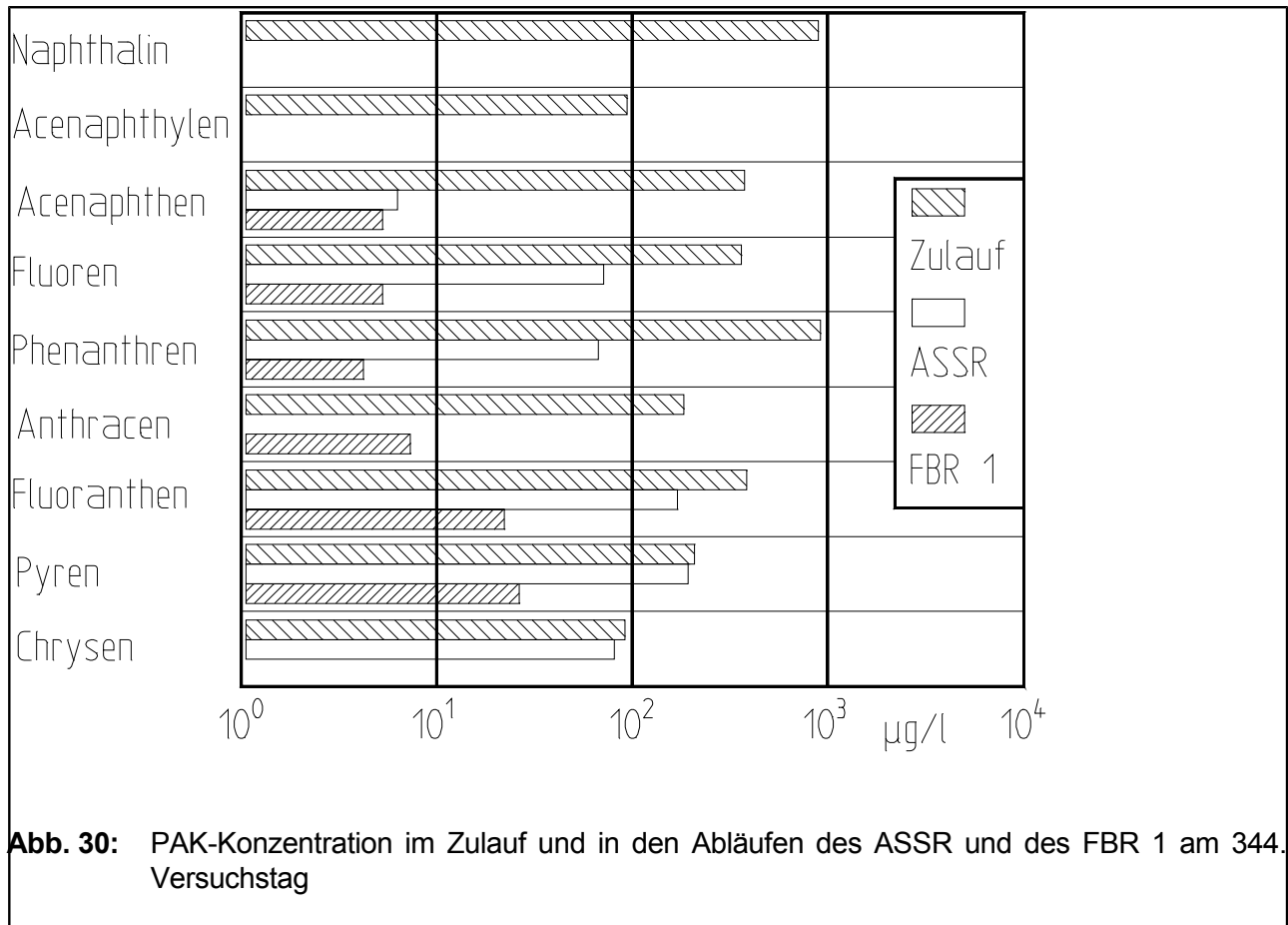


In Abb.28 ist ein Gaschromatogramm des Zulaufs und des Ablaufs des ASSR's dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die PAK die dominierenden Einzelkomponenten darstellen. Nach dem ASSR

sind die PAK weitgehend eliminiert. In Abb. 29 sind die Konzentrationen der gemessenen PAK beispielhaft für den 195. Versuchstag und in Abb. 30 für den 344. Versuchtag im Zulauf und den Abläufen des ASSR und des ersten Festbettreaktors in logarithmischer Achsenteilung dargestellt. Am 195. Versuchstag befand sich die Versuchsanlage in einem stabilen Zustand, am 344. dagegen traten massive Störungen auf. Die zweikernigen PAK werden unabhängig vom Betrieb der Anlage eliminiert. Die Elimination der dreikernigen PAK verschlechterte sich von 99 % auf 90 %; die

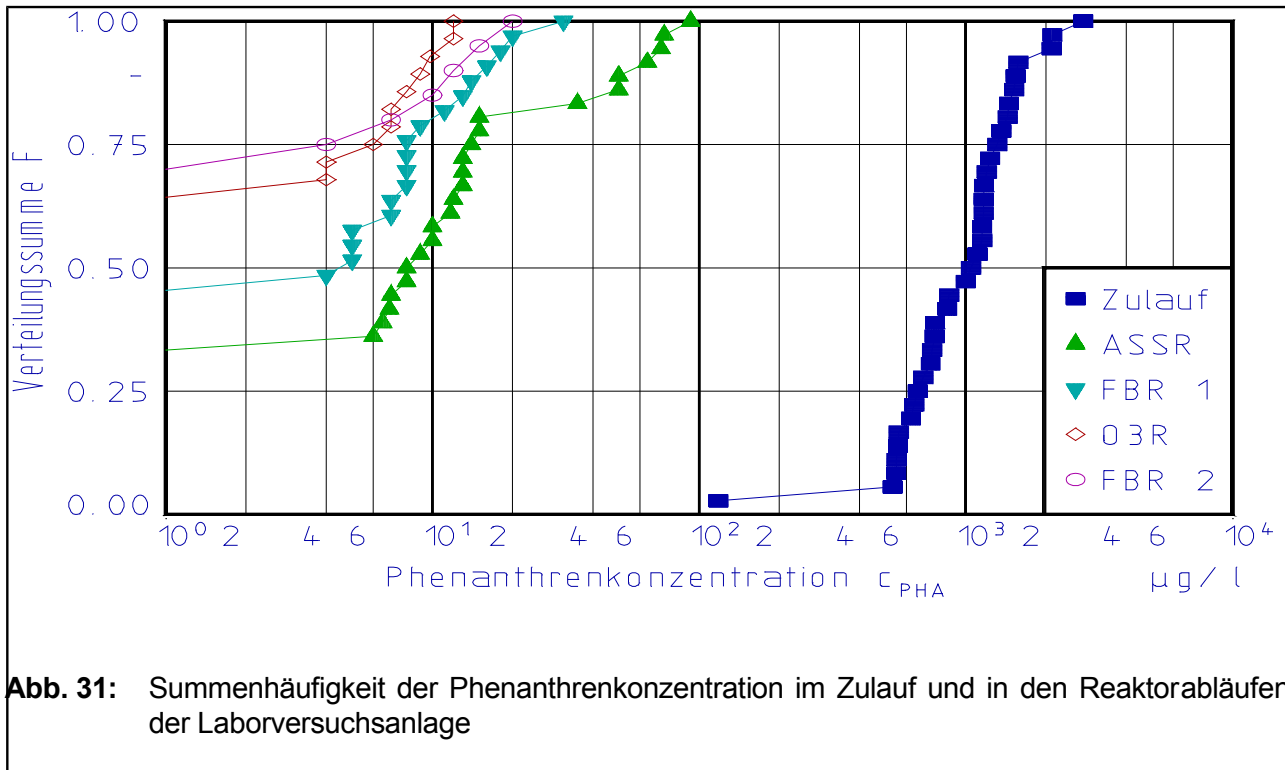






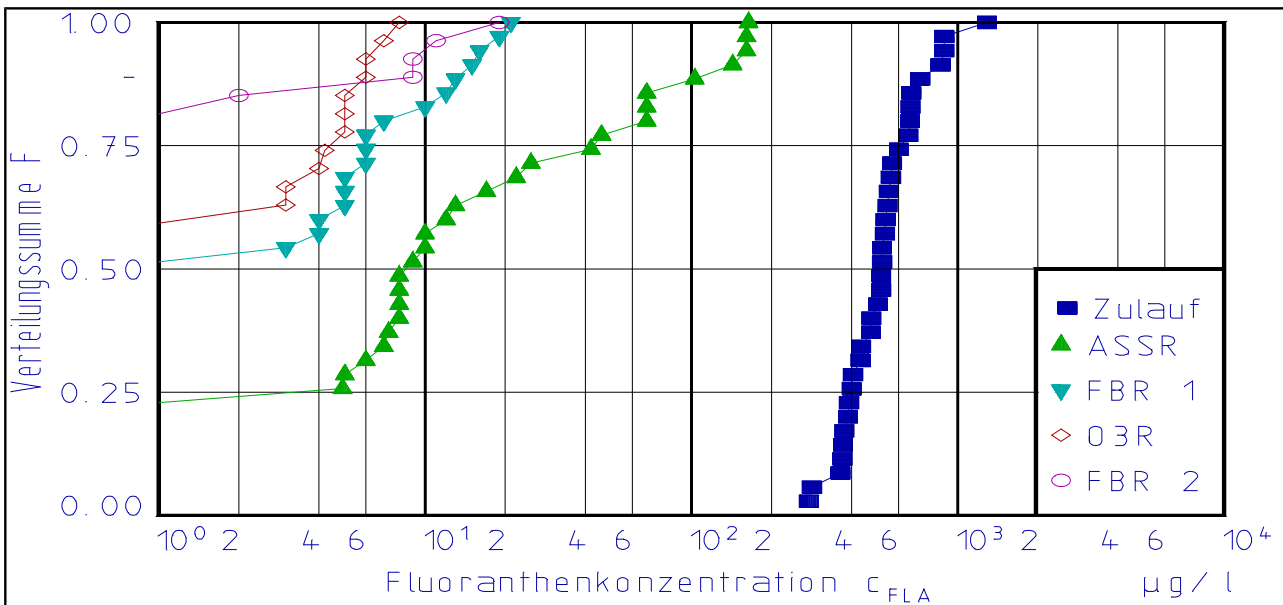
**Abb. 30:** PAK-Konzentration im Zulauf und in den Abläufen des ASSR und des FBR 1 am 344. Versuchstag

weitgehende Elimination nach dem ersten Festbettumlaufreaktor blieb weiterhin bestehen. Fluoranthren und Pyren wurden am 195. Versuchstag noch zu über 95 % im ASSR eliminiert. Ihr Abbau verschlechtert sich bei Betriebsstörungen im ASSR erheblich. Im ersten Festbettumlaufreaktor werden sie aber noch zu 90 % eliminiert. Der Abbau von Chrysen ist am problematischsten. Auch bei guter Abbauleistung des ASSR wird es nur zu 85 % eliminiert. Über den Abbau und Verbleib der fünf- und höherkernigen PAK kann im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage gemacht werden.

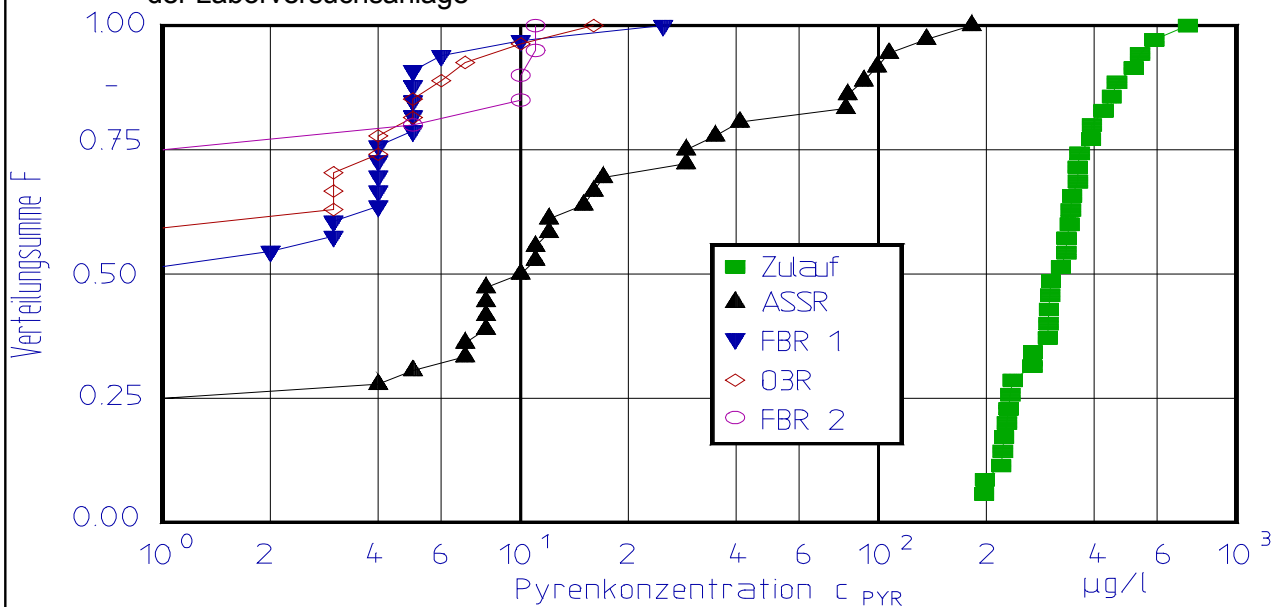


Da die Konzentration der PAK relativ selten gemessen werden konnte, ist eine Darstellung in Form von Ganglinien nicht sinnvoll. Um sich einen Überblick über die Schwankungen im Zulauf und in den Abläufen der Reaktoren zu verschaffen, sind in den Abb. 31-33 die Summenhäufigkeiten der Zulauf- und Reaktorablaufkonzentrationen für Phenanthren, Fluoranthren und Pyren dargestellt. Es ist zu erkennen, daß Phenanthren immer zu über 90 % im ASSR eliminiert wird (50%til 99 %). Mit x%til ist im folgenden die zur Verteilungssumme  $F = x$  gehörende Konzentration gemeint. Bis zu einer Verteilungssumme von 0,8 verlaufen die Zu- und Ablaufkonzentrationen parallel. Für 20 % der Meßtage treten bei den Ablaufkonzentrationen des ASSR's Abweichungen vom parallelen Verlauf auf. Hier verschlechterte sich der Eliminationsgrad auf 90 %. Ähnlich verhält es sich auch für die anderen zwei- und dreiringigen PAK. Der Verlauf der Summenhäufigkeit der Austrittskonzentrationen aus dem ASSR für Fluoranthren und Pyren verläuft deutlich flacher. Zwar werden im Mittel (50%til) für Fluoranthren Eliminierungsgrade von 98 % bzw. für Pyren 97 % erreicht, aber der Anteil an Meßtagen, die eine deutliche Verschlechterung der Elimination im ASSR erkennen lassen, ist deutlich erhöht. Der erste Festbettumlaufreaktor fängt die Leistungseinbrüche des ASSR's auch nicht mehr vollständig auf, aber Austrittskonzentrationen von 20 µg/l werden nur einmal für Pyren überschritten. Die hohen Austrittskonzentrationen an Pyren und Fluoranthren waren

entweder auf eine sprunghafte Erhöhung in der Zulaufkonzentration oder auf eine Verstopfung in der Biomasserückführung zurückzuführen.



**Abb. 32:** Summenhäufigkeit der Fluoranthenkonzentration im Zulauf und in den Reaktorabläufen der Laborversuchsanlage



**Abb. 33:** Summenhäufigkeit der Pyrenkonzentration im Zulauf und in den Reaktorabläufen der Laborversuchsanlage

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß es sich bei der Elimination der PAK um einen weitgehenden biologischen Abbau handeln muß. Neben dem biologischen Abbau der PAK kommen noch drei weitere Eliminationsmechanismen in Betracht:

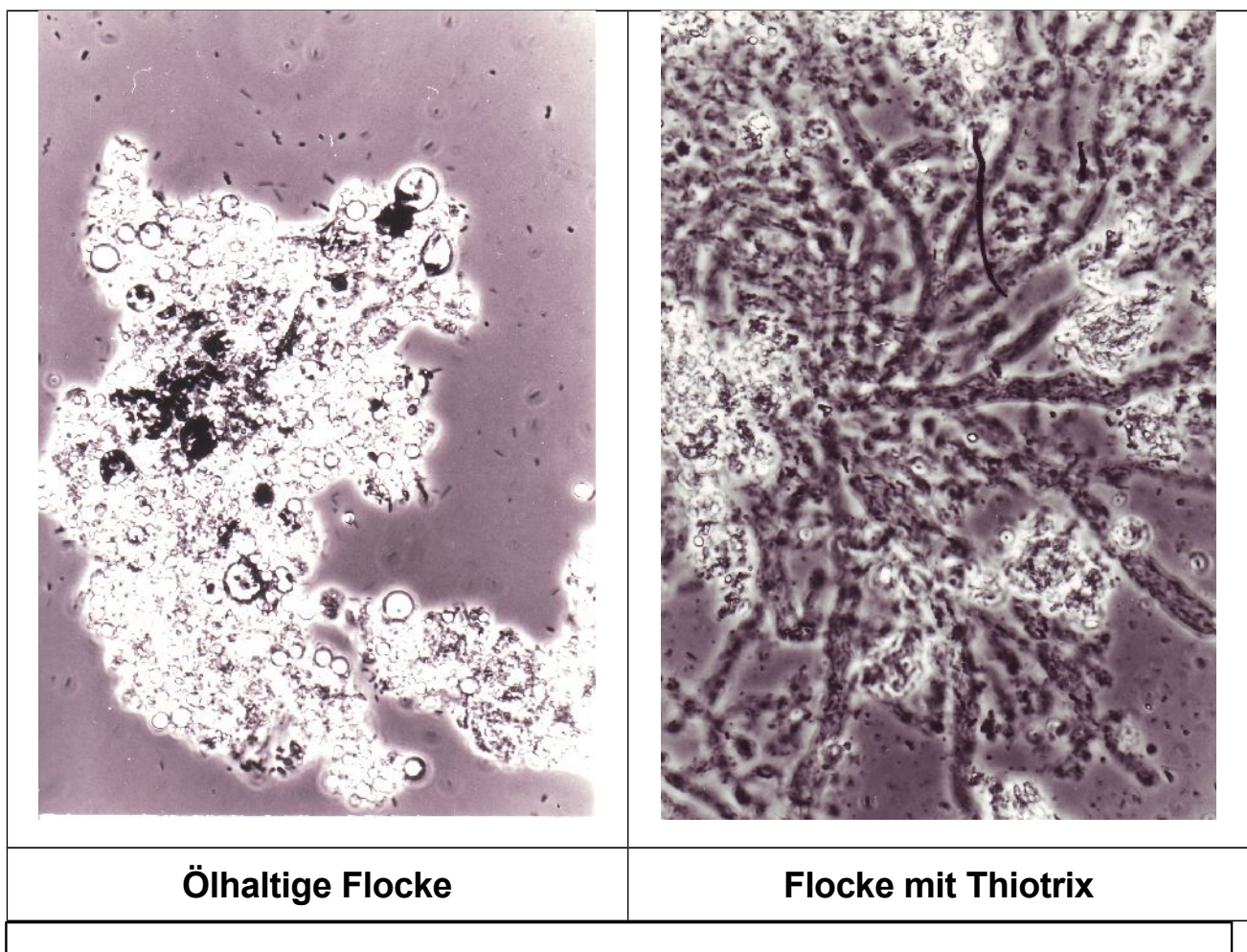
- Anreicherung in den Mikroorganismen, die dann als Überschußschlamm abgezogen werden,

- Austrag über die Gasphase (Strippung) und
- Adsorption am Aktivkoks, der als Trägermaterial für die Mikroorganismen dient.

### 7.1.7 Weitere Untersuchungen zur Klärung der Eliminationsursache der PAK

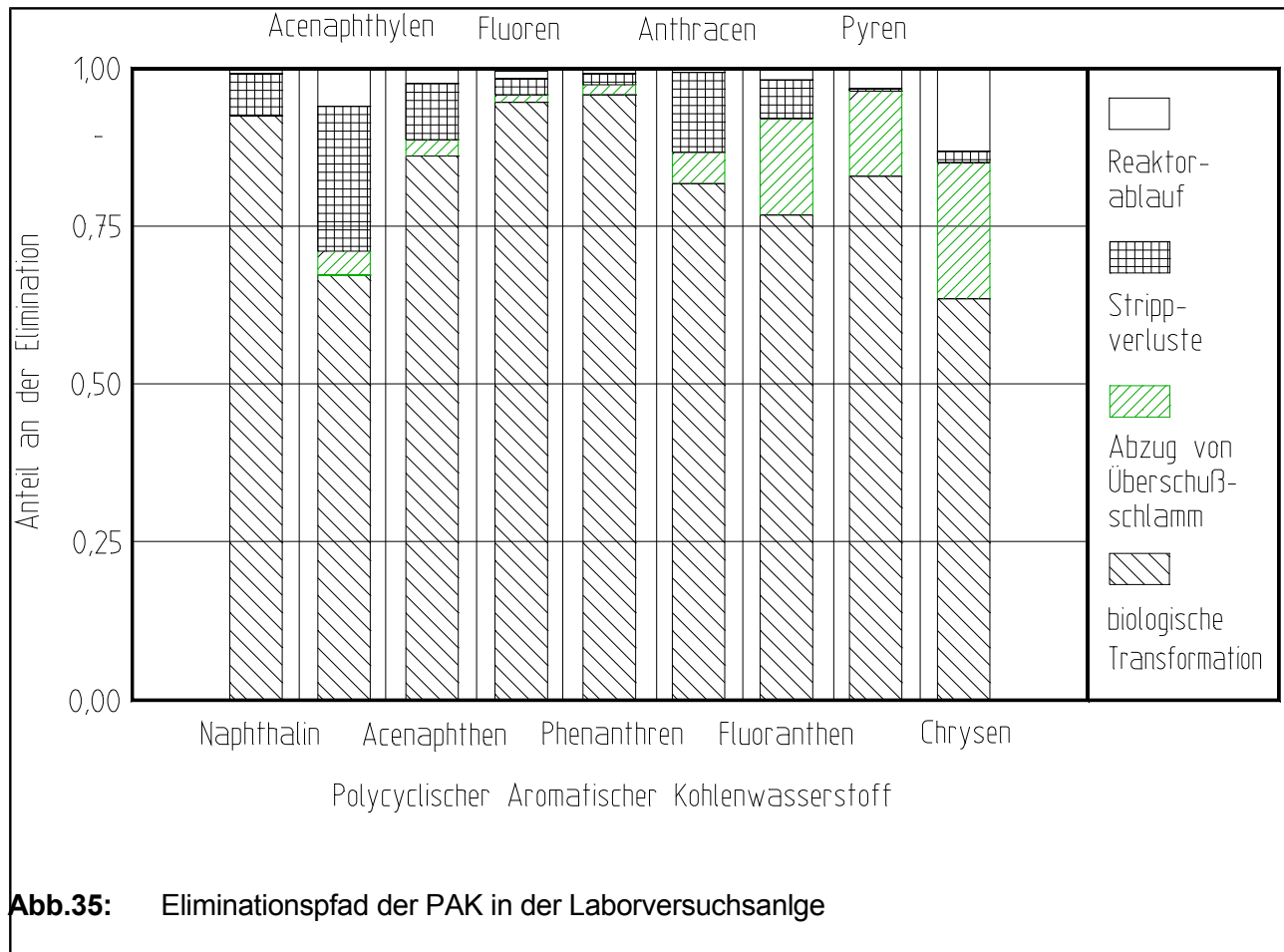
#### 7.1.7.1 Schadstoffelimination durch den Abzug von Überschußschlamm

Aufgrund ihres lipophilen Charakters reichern sich die PAK in der Biomasse an. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß in den Biomasseflocken auch Öltröpfchen eingeschlossen waren. Der Schlamm ist sehr hydrophob. In Abb. 34 sind typische Biomasseflocken aus dem ASSR abgebildet. Im linken Teil sind die Öleinschlüsse in die Flocken deutlich zu erkennen. Rechts sind die typischen Formen der Gattung *Thiotrix* zu erkennen. Bestrahlt man die Schlammprobe mit UV-Licht, kommt es zu einer Fluoreszenz sichtbaren Lichtes, wenn z.B. Fluoranthren in der Probe enthalten ist. Im Schlamm aus dem ASSR wurde hauptsächlich Fluoreszenz in den eingeschlossenen Öltröpfchen festgestellt. Weitaus geringere Aktivität war im Lipidgranular von Protozoen sowie in den hydrophoben Schwefeleinschlüssen von *Thiotrix*, einem Bakterium, das in



**Abb. 34:** Fotografische Aufnahme von Biomasseflocken aus dem ASSR

beträchtlicher Anzahl im ASSR vorkam, vorhanden. Einflüsse auf die Vitalität der Mikroorganismen durch die PAK waren nicht feststellbar (Flor, et al., 1989).



Aus dem ASSR wurde nur durch die Probenahme Überschußschlamm abgezogen (max. 0,5 g/d TS).

**Tab. 10:** PAK-Konzentration im Überschußschlamm (vgl. Verzeichnis der Abkürzungen)

	Nap	AnY	Ana	Flu	PhA	Ant	FIA	Pyr	Chr	Sum
	mg/kg									
Schlamm	2,2	2,0	11,4	4,8	18,3	10,7	79,4	42,4	33,4	204
	µg/l									
Zulauf	1691	102	573	449	1447	246	600	360	127	5595
ASSR	9	10	35	26	48	26	116	98	41	409

Der Schlamm, der mit dem Klarlauf in den ersten Festbettreaktor gelangt, wird im Festbett zurückgehalten. Bei einem störungsfreien Betrieb und einer Verweilzeit von 2 h ist eine Rückspülung des ersten Festbettreaktors nur einmal pro Monat erforderlich, wobei ca. 40 g TS anfallen. Der zweite

Festbettreaktor mußte nicht rückgespült werden. Es ist mit einem maximalen Überschußschlamm-anfall von 20 g TS bei der Reinigung von 1 m<sup>3</sup> Abwasser zu rechnen. Wenn man einen maximalen Volumenstrom von 10 l/h ansetzt und einen Sicherheitszuschlag von 100 % berücksichtigt, erhält man einen maximalen Überschußschlammaustrag von 50 mg/lh.

**Saupe, 1989**, ermittelte die PAK-Konzentrationen der untersuchten PAK im Überschußschlamm. In Tab. 11 sind die Konzentrationen für die einzelnen PAK zusammengestellt.

Zusätzlich sind die Mittelwerte der PAK-Konzentrationen im Zulauf und im Ablauf des ASSR's in diesem Untersuchungszeitraum dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die PAK-Elimination relativ schlecht war, so daß mit einem großen Anteil an Adsorption an der Biomasse gerechnet werden muß. Mit diesen Informationen ist es nun möglich, den maximal mit dem Überschußschlamm abgezogenen PAK-Massenstrom zu berechnen:

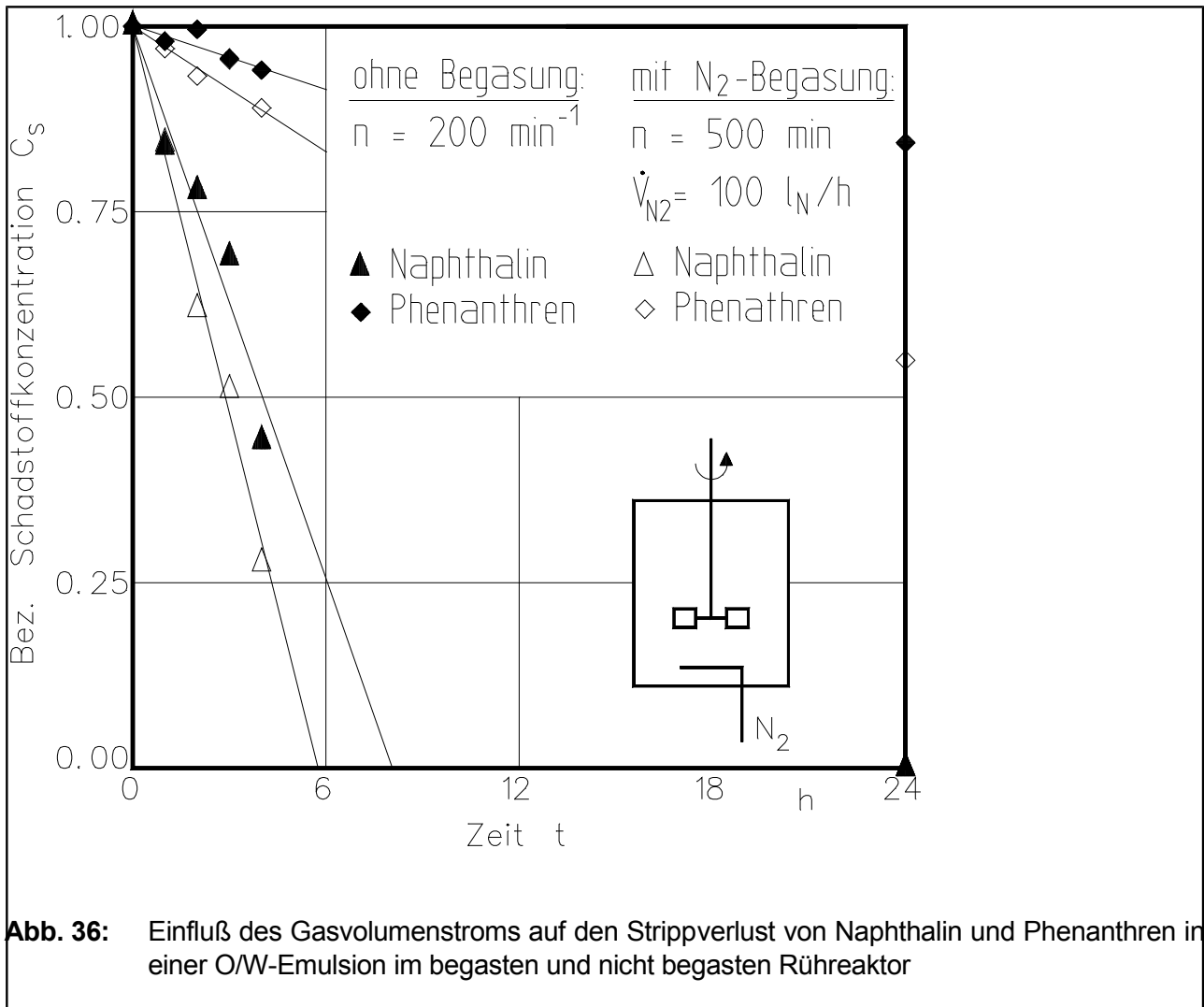
$$\dot{m}_{\text{PAK},\ddot{o}} = r_{B,\ddot{o}} \cdot c_{\text{PAK},B} \quad (75)$$

mit  $r_{B,\ddot{o}}$  als Überschußschlammabzugsgeschwindigkeit und

$c_{\text{PAK},B}$  als PAK-Konzentration in der Biomasse.

Unter diesen Voraussetzungen beträgt der Anteil der PAK-Elimination durch den Abzug von Überschußschlamm für vierringige PAK maximal 20 %. Für die niederkernigeren PAK ist dieser Eliminationspfad unbedeutend (vgl. Abb. 35).

### 7.1.7.2 Schadstoffelimination durch Strippung

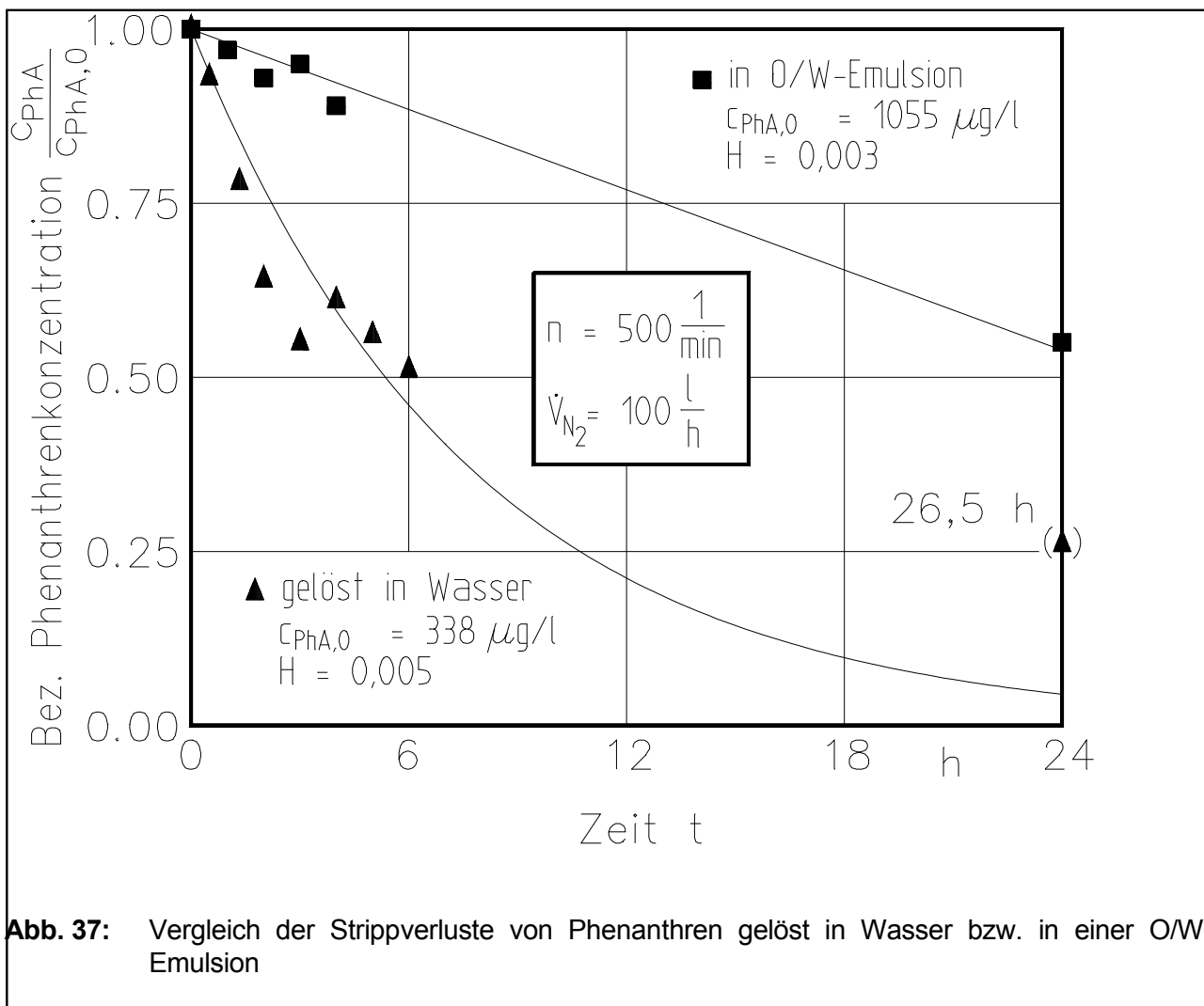


Neben dem biologischen Abbau der Schadstoffe durch Mikroorganismen kann es in begastem Reaktoren auch zu Stoffverlusten durch Strippung kommen. Um den Einfluß dieser Verluste abschätzen zu können, wurden in zwei baugleichen Rührreaktoren, von denen einer mit Stickstoff begast ( $\dot{V}_{\text{N}_2} = 100 \text{ l/h}$ ,  $n = 500 \text{ min}^{-1}$ ), der andere nicht begast wurde ( $n = 200 \text{ min}^{-1}$ ), Versuche zur Ermittlung der Strippverluste durchgeführt. Abb. 36 zeigt die Abnahme der Schadstoffkonzentrationen von Naphthalin und Phenanthren in beiden Reaktoren in Abhängigkeit von der Zeit. Eine große Abnahme der Konzentration innerhalb der ersten vier Stunden ist nur bei Naphthalin feststellbar. Die Konzentrationsabnahme der anderen untersuchten PAK ist der Konzentrationsabnahme des Phenanthrens vergleichbar und wird hier nicht näher dargestellt. Die Konzentrationsverläufe zwischen begastem und unbegastem Reaktor unterscheiden sich kaum. Daraus kann gefolgert werden, daß die Diffusion der PAK aus den Öltröpfchen in das Wasser vermutlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Strippung ist. In einem Bioreaktor ist es aber möglich, daß die Ölphase abgebaut wird, während die in ihr gelösten Verbindungen dann leichter

gestrippt werden können. Am Beispiel von Phenanthren gelöst in Wasser wurde die Konzentrationsabnahme im begasten Rührreaktor untersucht und den Meßwerten von Phenanthren in einer Öl/Wasser-Emulsion gegenübergestellt (vgl. Abb. 37). Erwartungsgemäß nimmt die Phenanthrenkonzentration wesentlich schneller ab, wenn das Phenanthren gelöst vorliegt. Die eingezeichnete Ausgleichskurve (der Wert bei 26,5 h wurde vernachlässigt) ergibt sich mit einem Henrykoeffizient

$$H = \frac{c_g}{c_f} \quad (76)$$

mit  $c_g$  als Konzentration in der Gasphase und  
 $c_f$  als Konzentration gelöst in Wasser



von  $H = 0,005$  für Phenanthren. Dieser Wert stimmt mit Literaturangaben ( $H = 0,006$ ) gut überein (Paterson, 1985). Zur Ermittlung des maximal möglichen PAK-Massenstromes durch Strippung wurde der jeweils größte in der Literatur gefundene Henrykoeffizient verwendet. Darüber hinaus wurde davon ausgegangen, daß sich in der Abluft die Gleichgewichtskonzentration mit der



flüssigen Phase einstellt. Als mittlere Konzentration werden die 50 %-til-Werte der einzelnen PAK verwendet (vgl. Tab. 11). Als Gasvolumenstrom werden 100 l/h angesetzt. Daraus folgt für den maximalen durch Strippung abgezogenen PAK-Massenstrom:

$$\dot{m}_{\text{PAK,ST}} = \dot{V}_G H c_{\text{S1,PAK}} \quad (77)$$

In Abb. 36 ist zu erkennen, daß der Anteil an Strippverlusten nur für Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und Anthracen eine Rolle spielt. Der recht große Wert für Anthracen kommt daher zustande, daß ein sehr großer Henrykoeffizient von 0,067 aus **Paterson, 1985**, der um eine Zehnerpotenz höher liegt als andere Literaturangaben, vgl. Tab. A4, für die Berechnung verwendet wurde. Zum andern ist die Löslichkeit von Anthracen sehr gering, was hier ebenfalls nicht berücksichtigt wurde. Der relativ große Anteil an Strippverlusten von Acenaphthylen ist auf Meßungenauigkeiten bei der ohnehin geringen Konzentration im Zulauf zurückzuführen.

**Tab. 11:** 50%til der PAK-Konzentrationen im Zulauf und im Ablauf der Reaktoren sowie die zur Modellrechnung verwendeten Henrykoeffizienten (vgl. Tab. A5)

50%til	Nap	Acy	Ace	Flu	PhA	Ant	FIA	Pyr	Chr
Zulauf (µg/l)	827	52	442	361	1046	211	518	313	154
ASSR (µg/l)	6	3	10	5	8	1	9	10	20
FBR 1 (µg/l)	4	1	4	1	5	1	1	1	1
H (10 <sup>-3</sup> )	23	10	10	5	6	67	8,9	0,5	0,5

In der Praxis sind die Strippverluste deutlich geringer. Eine Abluftanalyse ergab, daß weniger als 1 % des Naphthalins gestrippt wird, so daß nur mit geringen Strippverlusten zu rechnen ist, wenn die Konzentration im Bioreaktor niedrig ist.

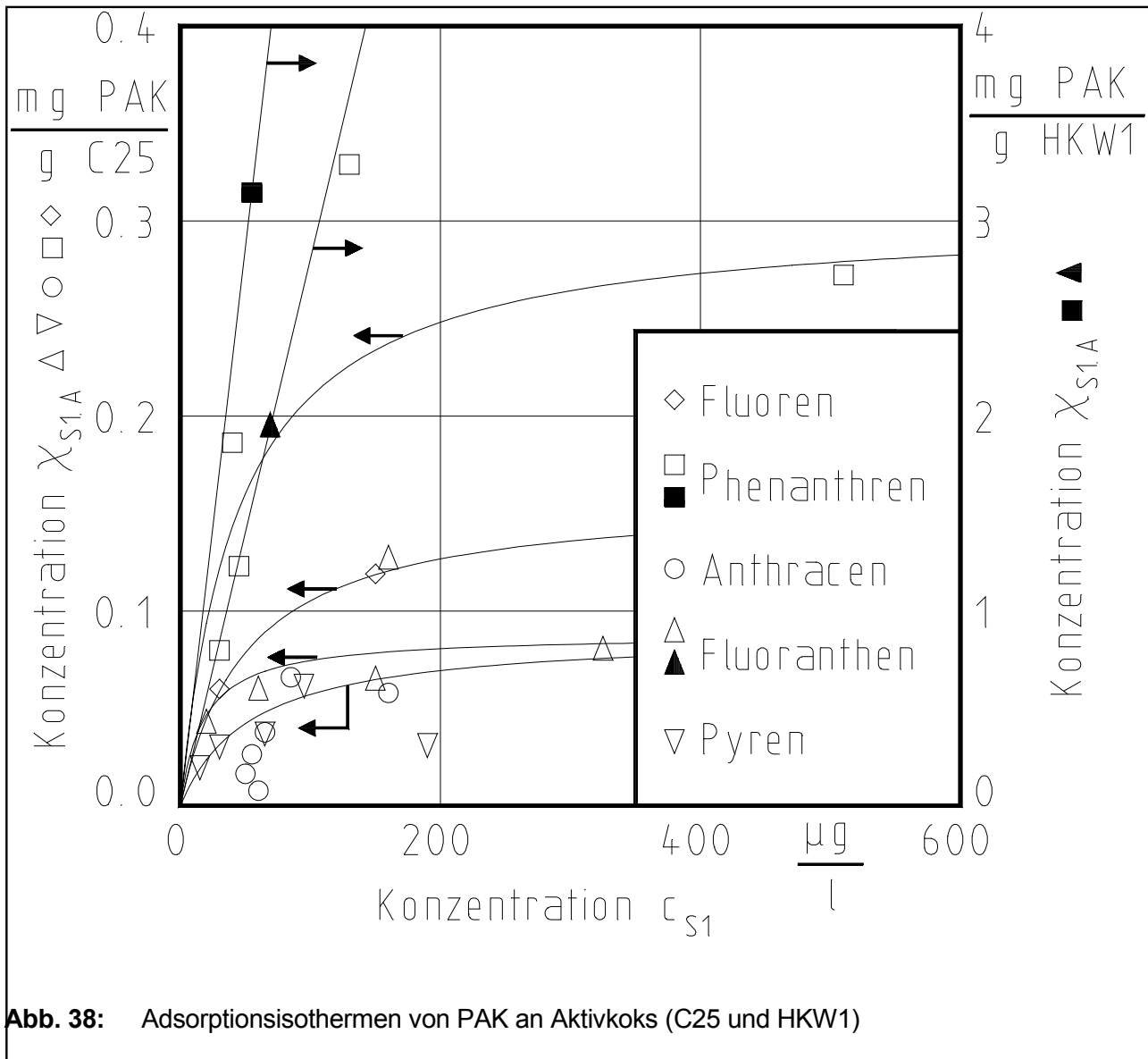
Bei der Inbetriebnahme der Reaktoren und bei Betriebsstörungen, die zu einem geringeren biologischen Abbau führen, können die Strippverluste wesentlich größer sein, so daß eine Abluftreinigung aus Sicherheitsgründen vorzusehen ist.

**Tab. 12:** Koeffizienten für die Mischadsorptionsisotherme der PAK im komplexen Medium an Aktivkoks (Degusorb C25 und Degusorb HKW1)(n = Anzahl der Meßpunkte)

Substanz für Aktivkoks	n	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	r
DeguSorb C25	-	l/g	l/mg	-
Fluoren	2	3,11	19,5	-
Phenanthren	5	6,78	22,3	0,984
Anthracen	6	nicht korrelierbar		
Fluoranthren	5	4,98	56,8	0,950
Pyren	5-1	1,62	18,3	0,874
Aktivkoks Degusorb HKW1				
Phenanthren	1	57,2	-	-
Fluoranthren	1	28,0	-	-

#### 7.1.7.3 Schadstoffelimination durch Adsorption an Aktivkoks

Im ASSR und in den Festbettreaktoren wurde Aktivkoks zur Immobilisierung der Mikroorganismen eingesetzt. Da Aktivkoks dazu geeignet ist, viele organische Schadstoffe zu adsorbieren, mußte die Adsorptionsfähigkeit des Aktivkokes ermittelt werden, um herauszufinden, welchen Einfluß die Adsorption auf die Schadstoffelimination hat.



Hierfür wurden in Rühradsorbern Aktivkokspartikel verschiedener Konzentrationen (0 - 10 g/l für C25 und 0 - 1 g/l für HKW1) im Abwasser 6 h lang suspendiert, der Aktivkoks abfiltriert und die Abwasserproben analysiert. Die Gleichgewichtseinstellung wurde an einzelnen Proben überprüft, die als doppelter Ansatz geführt wurden, wobei eine Probe ca. 16 h suspendiert wurde. Für den CSB ergab sich, daß die Adsorptionskapazität schon nach wenigen Tagen erschöpft ist. Die PAK lassen sich sehr gut an Aktivkoks adsorbieren. In [Abb. 38](#) sind die Adsorptionsisothermen einiger PAK mit den Aktivkoksen DegusSorb KHW1 und C25 dargestellt. Die Schadstoffkonzentration im Aktivkoks wurde aus der Konzentrationsabnahme im Wasser errechnet. Die Streuungen der Meßwerte sind beträchtlich, für eine grobe "worst-case Abschätzung" des Potentials der Adsorption aber ausreichend. Die eingezeichneten Ausgleichskurven ergeben sich aus einer Korrelationsrechnung bei der Annahme einer Adsorptionsisotherme nach Langmuir:

$$\chi_{S.A} = \frac{k_1 c_S}{1 + k_2 c_S} \quad (78)$$

mit  $\chi_{S.A}$  als Beladungsgrad des Aktivkoks,  
 $c_S$  als Konzentration im Wasser und  
 $k_1, k_2$  als Gleichgewichtskoeffizienten der Adsorption.

Die Adsorptionskoeffizienten für den Aktivkoks DeguSorb HKW1 konnten nicht bestimmt werden. Daher wird eine Abschätzung aus einem Meßpunkt für zwei Substanzen gewonnen. In Tab. 12 sind die Koeffizienten der Adsorption, soweit sie ermittelt wurden, aufgelistet. Der zeitliche Verlauf der PAK-Konzentrationen, die nur durch Adsorption eliminiert werden, kann in einem vollständig durchmischten Reaktor mit der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit der Adsorption so groß ist, daß mit eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht gerechnet werden kann, mit der Bilanzgleichung

$$V_R \frac{d c_{S1}}{d t} = \dot{V}_0 (c_{S0} - c_{S1}) - \frac{d \chi_{S1.A}}{d t} c_{AK} V_R \quad (79)$$

mit  $c_{AK}$  als Aktivkokskonzentration im Reaktor,

beschrieben werden. Unter Verwendung der Gl. 80 kann eine Beziehung zwischen der zeitlichen Änderung der Konzentration im Wasser und der zeitlichen Änderung der Konzentration im Aktivkoks gewonnen werden:

$$\frac{d \chi_{S1.A}}{d t} = \frac{d c_{S1}}{d t} \left( \frac{k_1}{1 + k_2 c_{S1}} - \frac{k_2}{(1 + k_2 c_{S1})^2} \right) \quad (81)$$

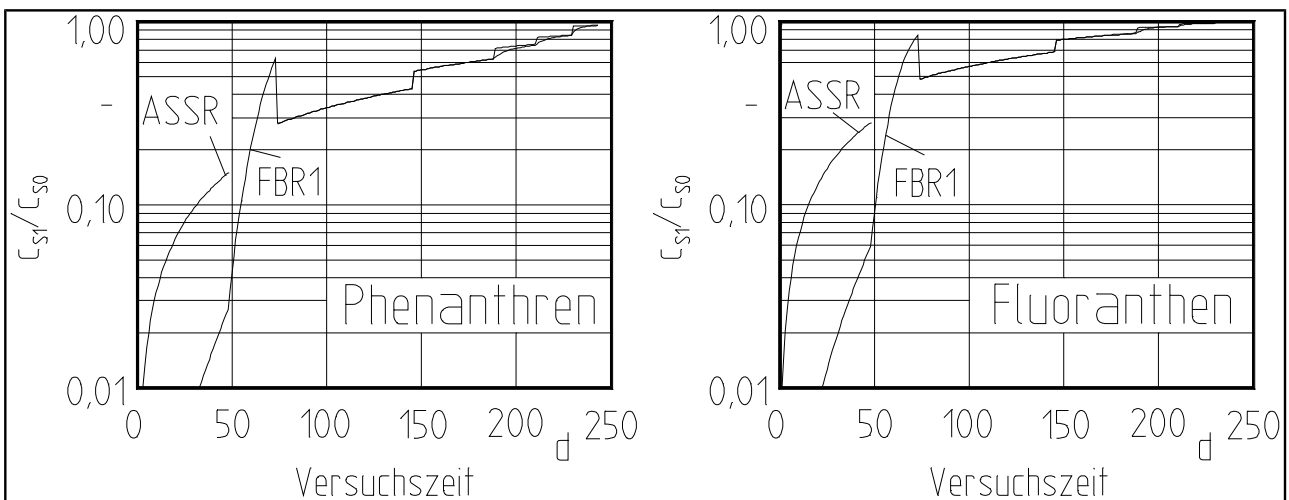
Wird diese Beziehung nun in Gl. 82 eingesetzt und mit den Anfangsbedingungen ( $t=t_0$ ;  $c_{S1}=c_{S1.0}$ ) integriert, erhält man als Lösung:

$$\ln \frac{c_{S0} - c_{S1.0}}{c_{S0} - c_{S1}} + \frac{1}{1 + k_2 c_{S0}} \left( \frac{1}{1 + k_2 c_{S1.0}} - \frac{1}{1 + k_2 c_{S1}} \right) + \left( \frac{k_1 c_{AK}}{1 + k_2 c_{S0}} + \frac{1}{(1 + k_2 c_{S0})^2} \right) \ln \frac{(c_{S0} - c_{S1.0})(1 + k_2 c_{S1})}{(c_{S0} - c_{S1})(1 + k_2 c_{S1.0})} = \frac{t - t_0}{\bar{t}_V} \quad (83)$$

Sie kann nicht nach der Schadstoffkonzentration im Reaktor aufgelöst werden. Die Lösung muß daher numerisch erfolgen. Wenn der Gleichgewichtskoeffizient  $k_2$  der Adsorption sehr klein ist und daher vernachlässigt werden kann (Henryadsorption), vereinfacht sich Gl. 84 nach Auflösen nach der Schadstoffkonzentration im Wasser zu

$$\frac{c_{S1}}{c_{S0}} = 1 - \left( 1 - \frac{c_{S1.0}}{c_{S0}} \right) \exp \left( - \frac{t - t_0}{\bar{t}_V (1 + k_1 c_{AK})} \right). \quad (85)$$

In Abb. 39 ist die bezogene Reaktoraustrittskonzentration für Phenanthren und Fluoranthren aus dem ASSR und dem ersten Festbettumlaufaktor über der Versuchszeit dargestellt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Adsorption an Aktivkoks die einzige Eliminationsursache der PAK ist. Die zur Berechnung verwendeten Gleichgewichtskoeffizienten sind in Tab. 12, die sich daraus ergebenden Adsorptionsisothermen in Abb. 38 dargestellt. Die realen Betriebsparameter Zulaufvolumenstrom und die Schaltung der Reaktoren wurden berücksichtigt, worauf die Zacken in Abb. 39 zurückzuführen sind. Als PAK-Konzentration im Zulauf wurde der 50 %-Wert angesetzt. Die Aktivkoksmasse betrug im ASSR 250 g HKW1 und im Festbettumlaufreaktor 1800 g C25. Die Modellrechnung läßt erkennen, daß die zwei untersuchten PAK schon nach wenigen Wochen am Austritt des ersten Festbettreaktors erscheinen müßten, wenn die Schadstoffelimination durch Adsorption erfolgen würde. Nach Abschluß der Verweilzeitreduktion am 250. Versuchstag wäre die Adsorptionskapazität total erschöpft. Einbußen in der PAK-Elimination sind allerdings nicht feststellbar. Der Betrieb des ASSR's ohne Trägermaterial und der FB - Reaktoren mit einer Kiesschüttung hatte keinen Einfluß auf die PAK - Elimination (vgl. Kap. 7.1.8).



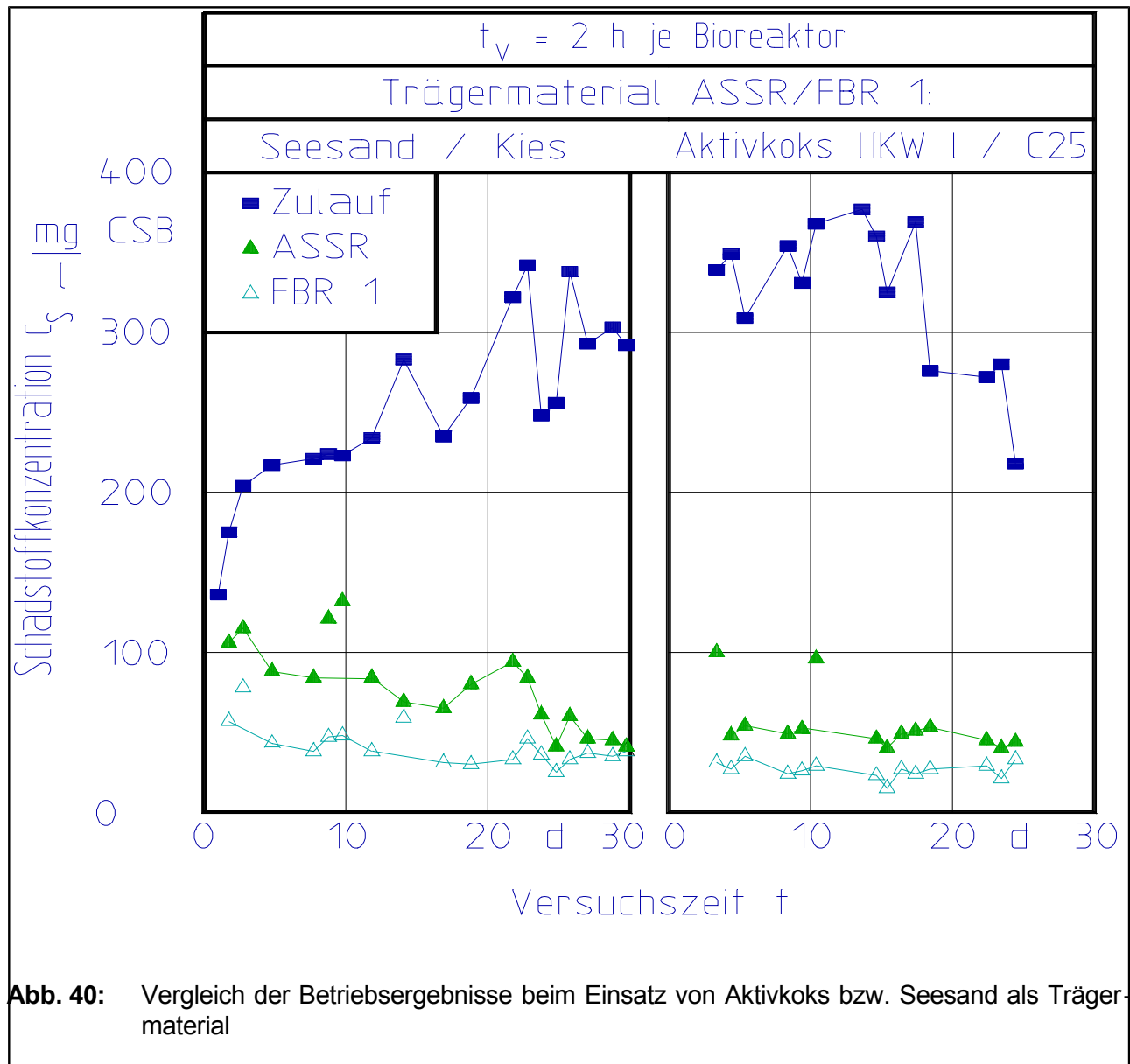
**Abb. 39:** Bezogene adsorbierte Menge von Phenanthren und Fluoranthren in der Laborversuchsanlage (Gl. 86 ASSR bzw. Gl. 87 FBR1)

1.1.1

### 7.1.8 Vergleich des Betriebs der Versuchsanlage mit unterschiedlichen Trägermaterialien

In Abb. 40 ist die Schadstoffkonzentration im Zulauf und in den Abläufen des ASSR's und des ersten Festbettreaktors gemessen als CSB über der Versuchszeit dargestellt. Dabei wurden zwei Betriebsphasen gegenübergestellt: Der Betrieb mit Seesand im ASSR und Kies im FBR1, dem Betrieb mit Aktivkoks in beiden Reaktoren als Trägermaterial. Beim Betrieb mit Seesand und Kies wurde die Versuchsanlage neu in Betrieb genommen und mit 10 l tiefgefrorener Biomasse früherer

Versuche angeimpft. Daher sind nur die Werte der letzten fünf Tage mit denen des Betriebes mit Aktivkoks vergleichbar (vgl. Abb. 40).



Der ASSR wurde mit Aktivkoks (DegusSorb HKW I), mit Seesand und ohne Trägermaterial betrieben. Es zeigte sich, daß weder der Aktivkoks noch der Seesand besiedelt wurden. So ist es auch nicht verwunderlich, daß kein Einfluß des Trägermaterials erkennbar ist (Abb. 40). Die besten Ergebnisse im ASSR wurden ohne Trägermaterial erzielt, weil die Mikroorganismen gut sedimentierende Flocken bildeten. So konnte eine hohe Biomassekonzentration im ASSR erzielt werden. Bei der Verwendung von Sand oder Aktivkoks kam es öfters zu Verstopfungen im Reaktorkopf oder in der Biomasserückführung.

Die Festbettreaktoren wurden mit Aktivkoks (DegusSorb C 25) und Kies ( $d_p = 3 \text{ mm}$ ) betrieben. Aus Abb. 8 ist ersichtlich, daß die erreichbare Schadstoffkonzentration bei einer Aktivkoksschüttung mit DegusSorb C25 etwas niedriger ist, als bei einer Kiesschüttung. Der kumulierte Abbaugrad weist nach dem FBR 1 mit 92 % CSB (86 % TOC) beim Betrieb mit Aktivkoks einen

besseren Wert als 88 % CSB (80 % TOC) beim Betrieb mit Kies auf. Auch werden beim Betrieb mit Aktivkoks um ca. 10 mg/l CSB (5 mg/l TOC) niedrigere Ablaufkonzentrationen erreicht. Der Grund für eine bessere Abbauleistung konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es spricht einiges für die bessere Adsorptionsfähigkeit des Aktivkoks. Sowohl die Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit als auch die Schadstoffumsatzgeschwindigkeiten (13 mg/lh CSB, 3,9 mg/lh TOC beim Betrieb mit Kies gegenüber 15 mg/lh CSB, 7,6 mg/lh TOC beim Betrieb mit Aktivkoks) unterschieden sich nicht signifikant.

Bezüglich des Abbaus der PAK konnte kein signifikanter Unterschied zwischen dem Betrieb mit und ohne Aktivkoks festgestellt werden. In beiden Fällen lagen die kumulierten Abbaugrade nach dem FBR 1 über 98 %.

Das eingesetzte Trägermaterial hatte keinen Einfluß auf die Prozeßstabilität. Stoßbelastungen des FBR 1, die durch Störungen im ASSR hervorgerufen wurden, werden unabhängig vom eingesetzten Trägermaterial im FBR 1 ausgeglichen. Das trifft für die gemessenen Summenparameter (CSB und TOC) und die PAK zu.

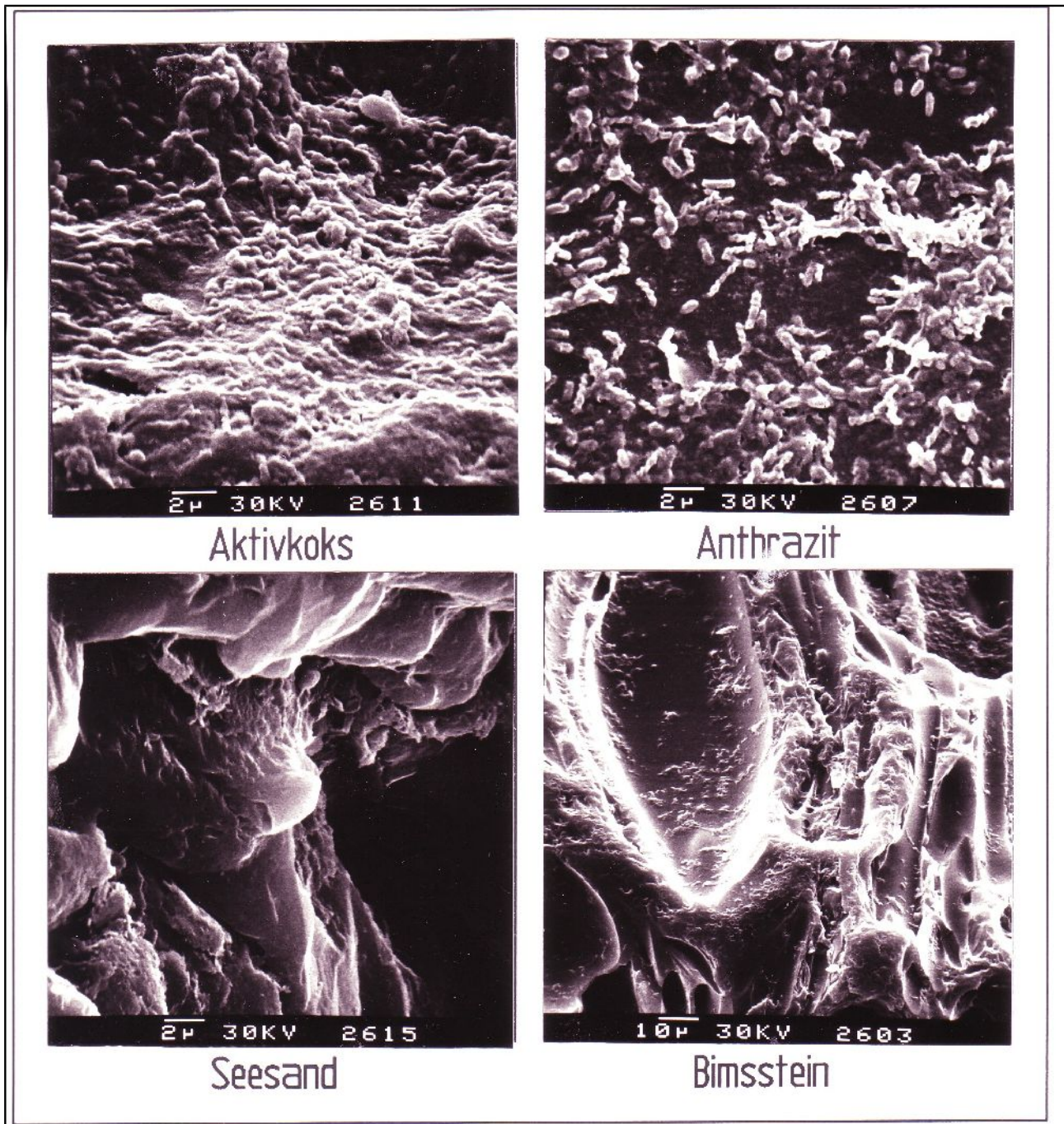
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im ASSR die besten Ergebnisse mit suspendierten Mikroorganismen erzielt wurden. Es ist eher hinderlich, Trägermaterial zuzugeben, wenn die Mikroorganismen Flocken bilden. Wenn sich aber keine Flocken bilden, ist die Immobilisierung der Biomasse Voraussetzung für das Erreichen großer Stoffumsatzgeschwindigkeiten und hoher Prozeßstabilität. Die Wirkungsweise des Festbettes ist wahrscheinlich in erster Linie in der hohen Biomasserückhaltekapazität begründet (Volumenfilter). Das eingesetzte Trägermaterial ist nur mäßig bewachsen, aber in den Zwischerräumen der Schüttung wird sehr viel Biomasse zurückgehalten. Die Entscheidung für Aktivkoks hängt von den Anforderungen an den Ablauf und von ökonomischen Gesichtspunkten ab.

#### **7.1.9 Vergleich verschiedener Trägermaterialien zur Immobilisierung von Mikroorganismen in Airlift-Schlaufenreaktoren**

Um in der Abwasserreinigung hohe Raum-Zeit-Ausbeuten zu erzielen, ist eine hohe Biomassekonzentration erforderlich. Dies gilt insbesondere beim Abbau schwer abbaubarer Verbindungen, weil die Mikroorganismen, die dazu befähigt sind, i.d.R. kleine maximale spezifische Wachstumsraten  $\mu_{\max}$  aufweisen. Wenn die Organismen keine gut abscheidbaren Flocken bilden, müssen sie auf andere Weise im Reaktor zurückgehalten werden. Eine elegante Möglichkeit ist die Immobilisierung auf Trägermaterial.

Da die Mikroorganismen aber nicht ohne Grund auf dem Trägermaterial anwachsen, muß der Selektionsdruck durch Vergrößerung der hydraulischen Belastung erhöht werden. Um die Laborversuchsanlage nicht über viele Wochen überlasten zu müssen, wurden vier kleine Airlift-Schlaufen-Reaktoren eingesetzt und mit vier verschiedenen Trägermaterialien (Aktivkoks, Anthrazit, Seesand und Bimsstein) in Betrieb genommen, um verschiedene Trägermaterialien zu testen. Als Abwasser diente emulgiertes Ölkonzentrat vom Pintsch-Gelände, dem anorganische



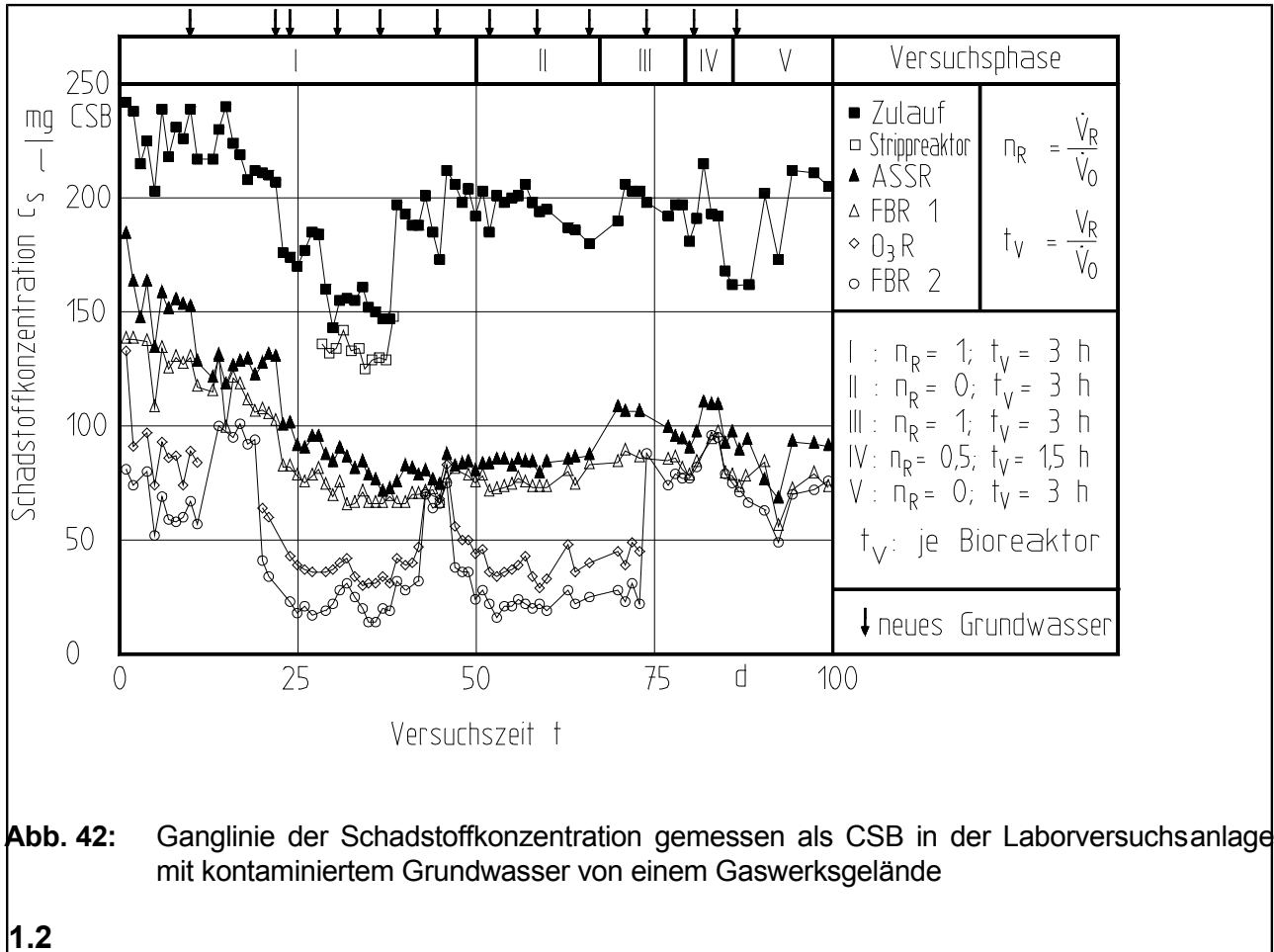


**Abb. 41:** Fotografische Aufnahme der eingesetzten bewachsenen Trägermaterialien zur Immobilisierung von Biomasse in Airlift-Schlaufenreaktoren

Nähr- und Spurstoffe zugegeben wurden (vgl. Kap. 6.2.1). Der Zulauf wurde filtriert, um ihn von Mikroorganismen zu befreien. Die Verweilzeit in den Reaktoren betrug ca. 0,5 h. So konnten nur Organismen, die schnell wachsen oder die sich auf dem Trägermaterial immobilisieren lassen, in den Reaktoren wachsen. Da es zu keinem Abbau in den Reaktoren kam, wurden der Ablauf über ein Vorratsgefäß im Kreislauf geführt, um das Abwasser nicht in die Kanalisation gelangen zu lassen. Über die gesamte Versuchszeit waren keine suspendierten Mikroorganismen und kein Bewuchs der Trägermaterialien mit bloßem Auge sichtbar. Deshalb wurde der Versuch nach 60



Tagen abgebrochen und von den Trägermaterialien rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. In Abb. 41 sind die Fotos der untersuchten Trägermaterialien dargestellt. Auf dem Aktivkoks und dem Anthrazit ist ein spärlicher Bewuchs erkennbar. Diese Stellen mußten allerdings gesucht werden. Auf Seesand und Bimsstein sind nur vereinzelt Mikroorganismen erkennbar. In keinem Fall reicht die so erzielte Biomassekonzentration aus, um hohe Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen. 60 Tage reichen offensichtlich nicht aus, um eine gut zu immobilisierende Biomasse ohne geeignetes Inoculum zu etablieren.



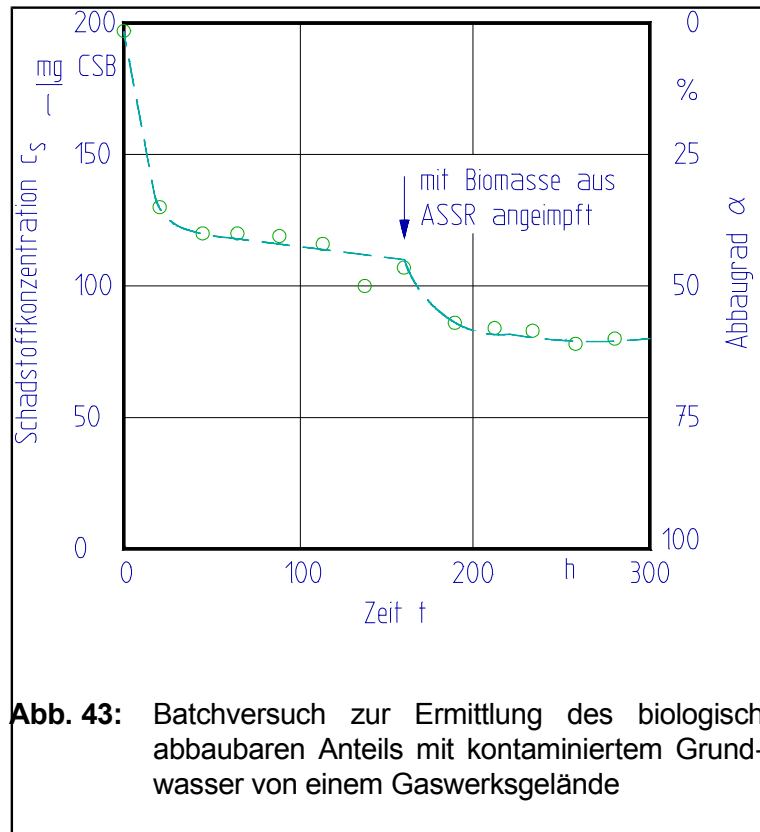
## 7.2 Ergebnisse mit Grundwasser von einem Gaswerksgelände

### 7.2.1 Inbetriebnahme der Versuchsanlage

In **Abb. 42** sind die Schadstoffkonzentrationen, gemessen als CSB, des Zulaufs und die der Abläufe der Reaktoren der Versuchsanlage über der Versuchszeit dargestellt. Der ASSR wurde als Suspensionsreaktor ohne Trägermaterial, die Festbettreaktoren mit einer Kiesschüttung betrieben. Die Verweilzeit betrug ca. 3 h je Bioreaktor, 10 h in der Gesamtanlage. Die Verweilzeit konnte nur in der Versuchsphase IV auf die Hälfte verkürzt werden, da nicht ausreichend Abwasser zur Verfügung stand. Die Versuchsanlage wurde vorher mit "Pintschabwasser" betrieben. So ist auch nicht verwunderlich, daß die Schadstoffelimination zu Beginn der Untersuchungen noch nicht sehr gut war. Die ersten 25 Versuchstage sind als Einfahrphase zu betrachten. Sie ist erheblich kürzer als zu Beginn der Untersuchungen, weil in der Mikroorganismenpopulation schon viele Arten vorhanden sind, die Mineralöle, Aromaten und PAK abbauen können.

### 7.2.2 Stationärer Betrieb der Versuchsanlage

Nach ca. 30 Versuchstagen wurden einen Monat lang Konzentrationen von 80 mg/l CSB (30 mg/l TOC) nach dem ASSR und 70 mg/l CSB (28 mg/l TOC) nach dem FBR 1 unabhängig von der Zulaufkonzentration erreicht. Vom 29. - 39. Versuchstag wurde der Laborversuchsanlage ein mit Stickstoff begaster Rührreaktor (Strippreaktor) vorgeschaltet ( $t_v=5$  h,  $\dot{V}_{N_2}=100$  l/h). Hiermit sollte untersucht werden, inwieweit die Schadstoffreduktion im ASSR durch Strippung verursacht wird. Auf diese Weise wurden 15 % des CSB's bzw. 9 % des TOC's eliminiert, so daß sicher ist, daß der biologische Abbau die Hauptursache der Schadstoffelimination im ASSR ist. Leichtflüchtige Verbindungen wurden in diesem vorgeschalteten Strippreaktor allerdings weitgehend entfernt (Naphthalin zu 96 %). Die Strippverluste der anderen untersuchten PAK sind deutlich kleiner (43 % für Acenaphthen, 31 % für Fluoren und 25 % für Phenanthren). Die Schadstoffkonzentration kann im Ozonreaktor und im FBR2 nur weiter reduziert werden, wenn mit ozonhaltigem Sauerstoff begast wird. Zwischen dem 43. und 46. und vom 73. Versuchstag an wurde mit ozonfreiem Sauerstoff begast.



**Abb. 43:** Batchversuch zur Ermittlung des biologisch abbaubaren Anteils mit kontaminiertem Grundwasser von einem Gaswerksgelände

Ein weiterer biologischer Abbau ist auch im Batchbetrieb mit den verwendeten Mikroorganismen nicht möglich (vgl. Abb. 43). Eine Zulaufprobe wurde 12 Tage lang belüftet. Die Schadstoffkonzentration konnte nach 5 Tagen von 200 mg/l CSB auf 120 mg/l CSB reduziert werden. Nach Animpfen mit Biomasse aus dem ASSR konnte die Konzentration nicht unter 80 mg/l CSB vermindert werden, obwohl noch 6 Tage belüftet wurde.

In der Versuchsphase I wurde der ASSR mit einem Rücklaufverhältnis

$$n_R = \frac{\dot{V}_R}{\dot{V}_0} \quad (88)$$

mit  $n_R$  als Rücklaufvolumenstrom

von  $n_R = 1$  betrieben (Abb. 42). Dabei konnte eine durchschnittliche Biomassekonzentration von 9,5 g/l oTS erreicht werden. Am 50. Versuchstag wurde der Rücklauf ausgeschaltet ( $n_R = 0$ ). Die

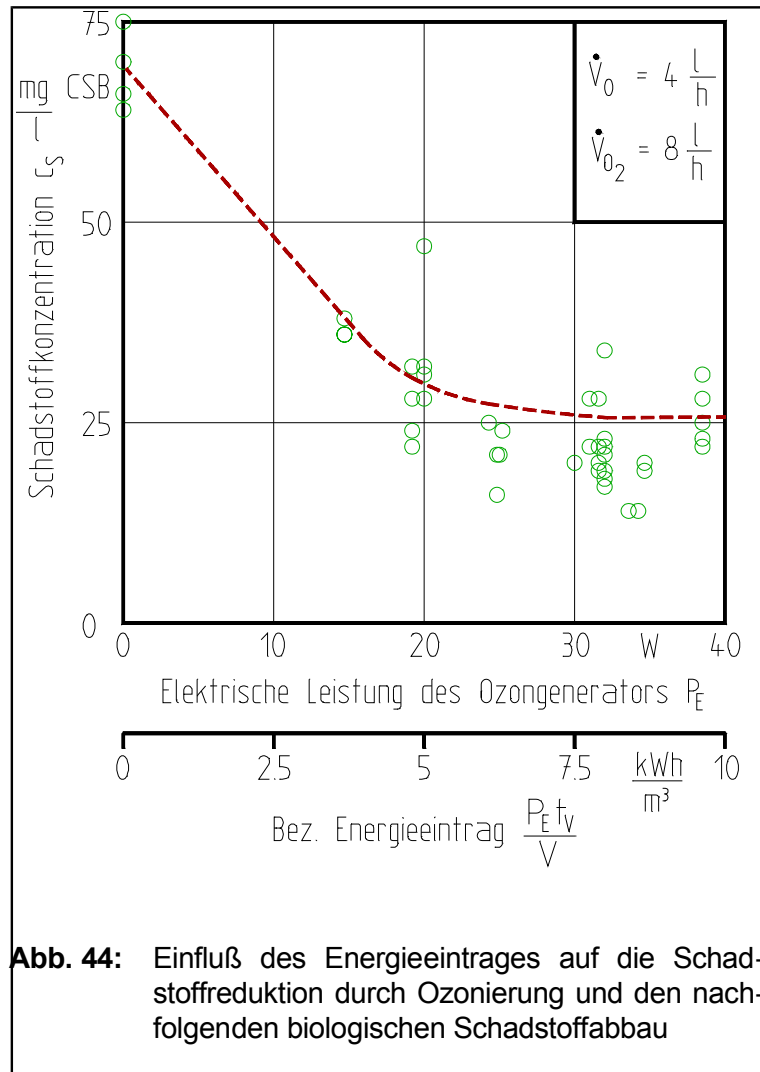
Biomassekonzentration betrug in der gesamten Versuchphase II im Mittel 9,7 g/l oTS. So ist es auch nicht verwunderlich, daß das Rücklaufverhältnis  $n_R$  keinen Einfluß auf die Ablaufkonzentration des ASSR hat, weil die Mikroorganismen sehr gut sedimentierende Flocken bilden und ohne Schlammrückführung im Reaktor gehalten werden können.

Von den PAK ist nur Naphthalin in hoher Konzentration im Grundwasser vorhanden (ca. 2000 µg/l), von dem 99 % im ASSR eliminiert wird. Die Konzentrationen der weiteren PAK liegen im Ablauf des ASSR's im Streubereich der Messungen. Im Zulauf liegen sie unter 50 µg/l. Durch eine Abluftanalyse konnte gezeigt werden, daß nur 0,1 % des Naphthalins, 1,2 % des Acenaphthens, 1,0 % des Fluorens und 1,8 % des Phenanthrens durch Strippung im ASSR eliminiert werden.

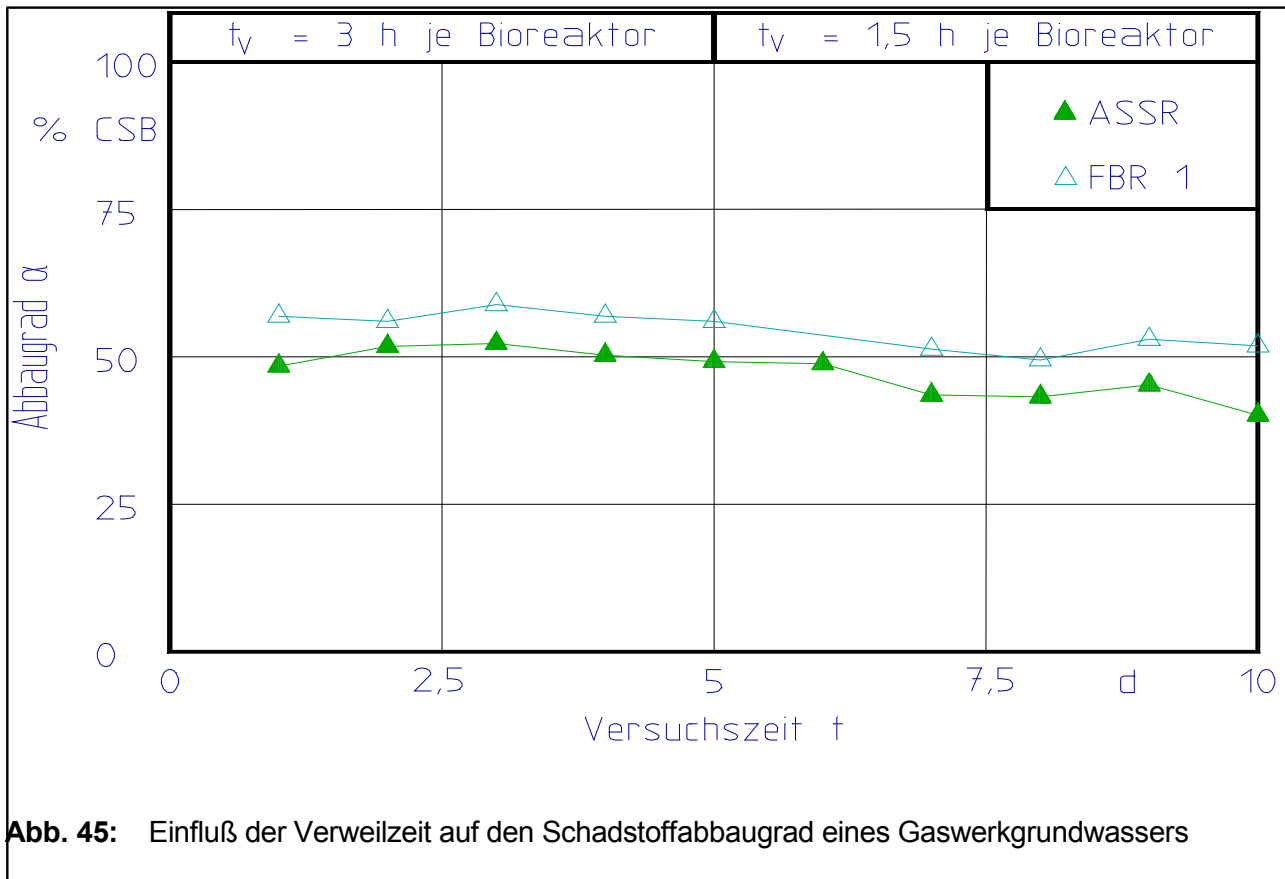
Welche Stoffe den Rest nach der biologischen Behandlung bilden, ist noch ungeklärt. Gaschromatographisch ist keine Verbindung erkennbar. Es könnte sich z.T. um biologisch nicht abbaubare Huminsäuren handeln. Um zu testen, ob es gelingt, diese Stoffe schon im ASSR durch eine pH-Wertabsenkung mit in die Flocken einzuschließen, wurde in der Versuchphase III der pH-Wert von 7,9 auf 7,0 gesenkt. Der gewünschte Effekt blieb allerdings aus. Es wurden vielmehr die Flocken zerstört, so daß der Rücklauf des ASSR's wieder in Betrieb genommen werden mußte, um die Versuchsanlage weiter bei hoher Leistung betreiben zu können. Während der verbleibenden Versuchszeit wurden im ASSR nicht mehr die guten Ergebnisse vorheriger Untersuchungen erreicht.

### 7.2.3 Variation des Ozoneintrages in den Ozonreaktor

Die Schadstoffkonzentration wird im Ozonreaktor auch bei mäßiger Ozonierung stark herabgesetzt. Diese Reduzierung kann z.T. auch auf Ausfällungen von Stoffen zurückzuführen sein, denn es wurde ein brauner Niederschlag an den Reaktorwandungen beobachtet. Durch die Ozonierung wird der nachfolgende biologische Abbau wesentlich verbessert. In Abb. 44 ist der Einfluß der elektrischen Leistung  $P_E$  bzw. des elektrischen bezogenen Energieeintrages auf die chemisch-biologische Schadstoffelimination im Ozon- und im zweiten Festbettreaktor dargestellt. Es ist zu erkennen, daß 5 kWh/m<sup>3</sup> ausreichen, um die Ablaufkonzentration von ca. 70 mg/l CSB auf ca. 30 mg/l CSB zu reduzieren. Dabei ist der spezifische Sauerstoffverbrauch mit 2 m<sup>3</sup> Sauerstoff pro m<sup>3</sup> Abwasser sehr gering. Der Wert für den Leistungseintrag wäre in technischen Anlagen erheblich kleiner, weil hier der Wirkungsgrad höher ist, so daß bei diesem Abwasser maximale Verbrauchskosten von ca. 2 DM/m<sup>3</sup> (0,20 DM/KWh elektrischer Strom und 0,50 DM/m<sup>3</sup> Sauerstoff) für die chemisch-biologische Nachreinigung entstehen würden.



#### 7.2.4 Variation der Verweilzeit



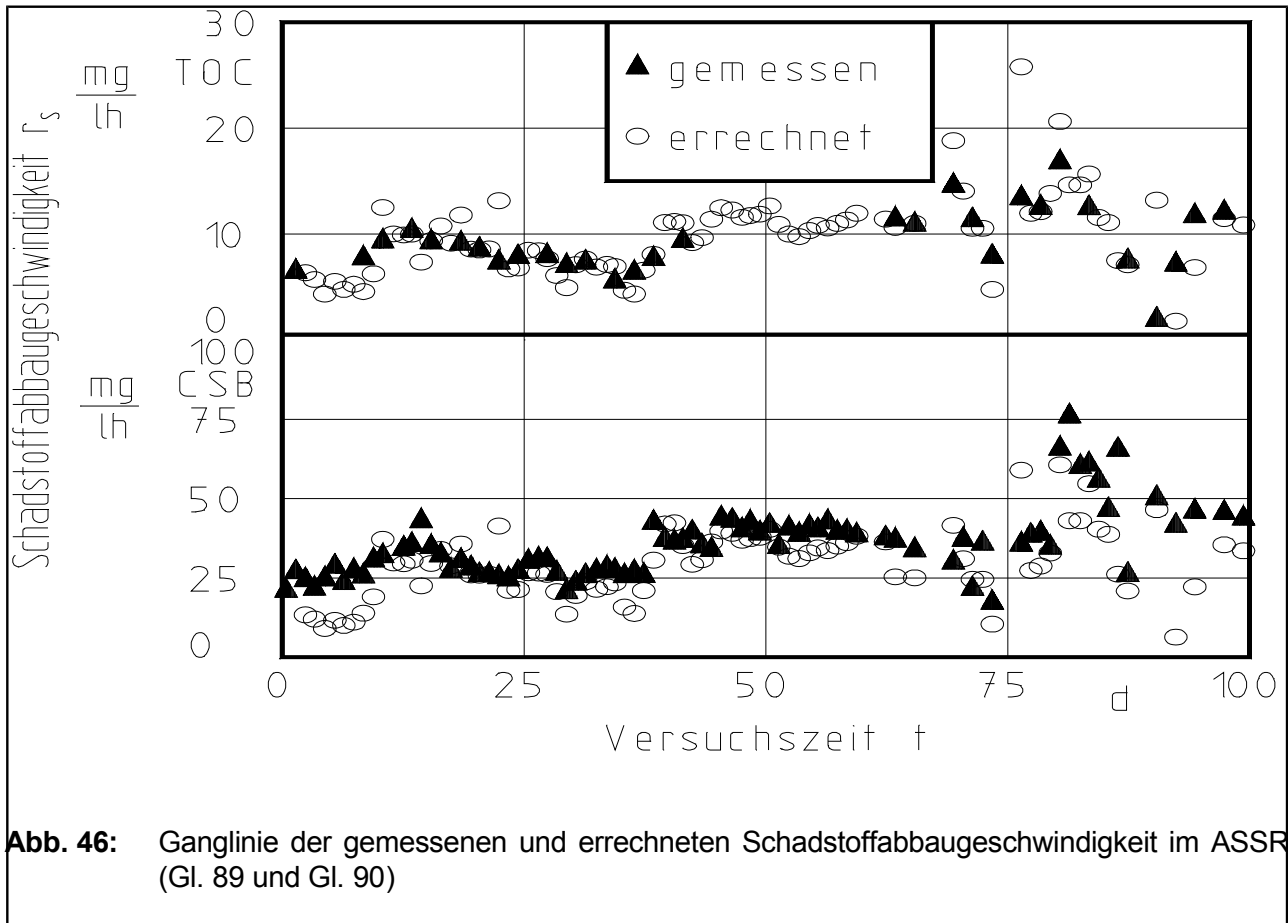
In der Versuchsphase IV wurde der Zulaufvolumenstrom verdoppelt. Da der Ozongenerator vom 73. Versuchstag an defekt war, wird im folgenden nur der ASSR und der FBR 1 betrachtet. In Abb. 45 ist der kumulierte Schadstoffabbaugrad (CSB) für den ASSR und den FBR1 über der Versuchszeit dargestellt. Variiert wurde die Verweilzeit von 3 h je Bioreaktor auf 1,5 h je Bioreaktor. Es war zu erkennen, daß sich die Schadstoffabbaugrade je Reaktor um ca. 5 % CSB verschlechterten. Die Biomassekonzentration im ASSR blieb konstant bei ca. 10 g/l oTS. Die Verweilzeit konnte mangels Grundwasser nur für sechs Versuchstage reduziert werden. Die Ergebnisse zeigen aber, daß bei einer gesamten Verweilzeit von 5 h in der Versuchsanlage mit guten Ergebnissen gerechnet werden kann.

#### 7.2.5 On-line Überwachung der Versuchsanlage durch die Messung der Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit

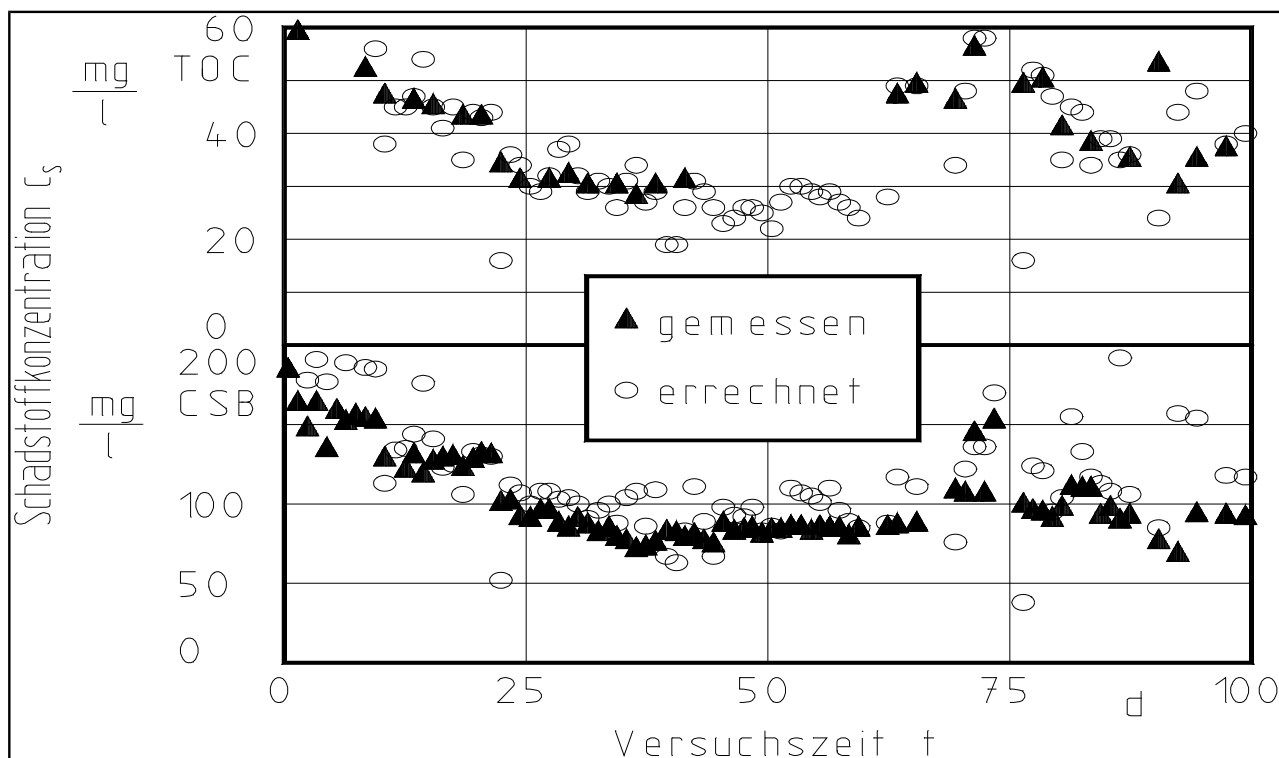
Die exakte Ermittlung der Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit ist für den Betrieb des ASSR's mit diesem Grundwasser nicht möglich, weil die Bilanz für den anorganischen Kohlenstoff um nicht zu quantifizierende Terme erweitert werden muß. Im Reaktor kommt es zu Ausfällungen anorganischer Salze, was sich an einem Anteil von 50 % Aschegehalt des Trockenstoffs dokumentiert. Bei diesen Fällungsprodukten handelt es sich hauptsächlich um Carbonate. Darüber hinaus sind im Zulauf bereits erhebliche Mengen an Carbonat gelöst. Bei der Lagerung des Abwassers gast Kohlendioxid aus, so daß der pH-Wert steigt und Carbonate ausfallen. Zur Ermittlung der Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit wurden daher folgende Annahmen gemacht:

- die Carbonatkonzentration ist im ASSR immer kleiner als 59 mg/l C,
- die Carbonatkonzentration im Zulauf beträgt 93 mg/l C; während des Vorstrippens werden davon 34 mg/l C ausgeblasen und
- ausgefallene Carbonate werden nicht berücksichtigt.

Trotzdem lag die Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit immer über der, die maximal zu erwarten wäre, wenn die Schadstoffabbaugeschwindigkeit auf Basis des TOC's betrachtet wird, was im stationären Betrieb mit der hier vertretenen Modellvorstellung unvereinbar ist.



In Abb. 46 ist die errechnete und gemessene Schadstoffabbaugeschwindigkeit über dem Untersuchungszeitraum dargestellt. Ungeachtet der Problematik, die Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit zu bestimmen, läßt sich die Substratabbaugeschwindigkeit sowohl auf Basis des CSB's als auch auf Basis des TOC's aus On-line-Meßgrößen ermitteln. Nutzt man die so ermittelte Substratabbaugeschwindigkeit, um die Schadstoffaustrittskonzentration zu errechnen, ergibt sich der in Abb. 47 dargestellte Verlauf. Es ist also möglich, den Verlauf der Schadstoffkonzentration im Ablauf des ASSR's mit Hilfe von On-line-Meßverfahren zu verfolgen. Die Qualität der Ergebnisse kann mit Sicherheit durch die Verwendung von Prozeßrechnern deutlich verbessert werden, so daß auch biologische Verfahren einen sicheren Betrieb gewährleisten können.



**Abb. 47:** Ganglinie der gemessenen und errechneten Schadstoffkonzentration im ASSR (Gl. 91)

An den Ertragskoeffizienten, vgl. Tab. 13, ist zu erkennen, daß der Substratabbau in Relation zur Sauerstoffverbrauchs- und zur Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit zu klein ist, denn  $Y'_{C/S}$  müßte kleiner als eins sein, da ja Kohlenstoff auch für den Anabolismus verwendet wird. Beim Pintschabwasser wurden folgende Werte erreicht (vgl. Tab. 9):  $Y'_{O_2/S} = 0,81$  und  $Y'_{C/S} = 0,68$ . Daher kann der Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat nicht angegeben werden. Voraussetzung für die Ermittlung der Ertragskoeffizienten war die vollständige Erfassung des TOC's und des TOD's mit den eingesetzten Meßverfahren. Dies gelang hier nicht.

BTX-Aromaten und andere leicht flüchtige Verbindungen werden mit den in dieser Arbeit verwandten Meßverfahren nur unzureichend erfaßt, weil diese Stoffe dabei z.T. desorbieren. Die wahren Zulaufkonzentrationen dürften bei doppelt so hohen Werten liegen, wenn man die Ertragskoeffizienten aus Kap. 7.1 annimmt. Für diese Hypothese spricht auch die sehr hohe Biomassekonzentration im Reaktor (ca. 10 g oTS/l), die bei so kleinen Zulaufkonzentrationen nur schlecht erreichbar sein dürfte. Die Messung des CSB liefert in Relation zum TOC kleinere Werte, was sich aus dem Verhältnis  $C_{S,CSB}/C_{S,TOC}$  von 2,95 und dem experimentell ermittelten Reduktionsgrad des Substrates von 4,43 schließen läßt (vgl. Gl. 92 und Gl. 93). Wenn man die Inhaltstof-

**Tab. 13:** Ertragskoeffizienten für Grundwasser von einem Gaswerksgelände

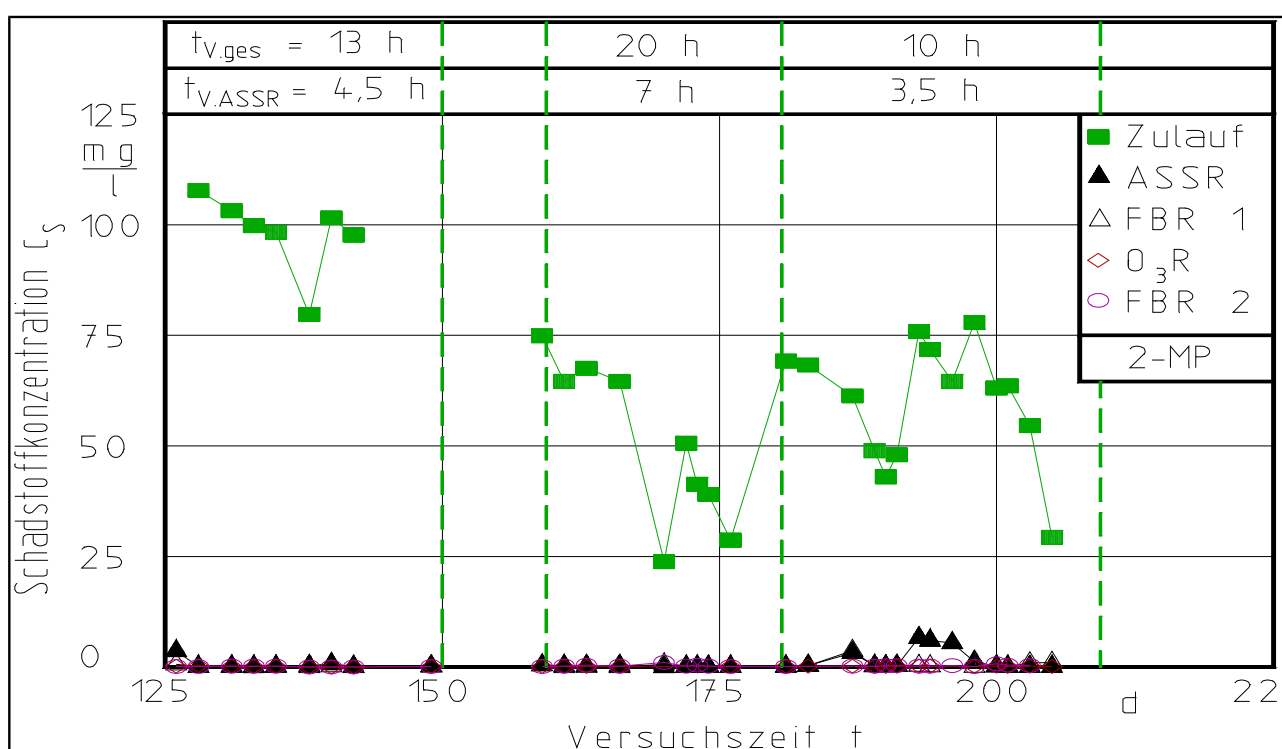
$Y'_{O_2/S}$	mol/mol	2,09
$Y_{O_2/S}$	g $O_2$ /g CSB	1,86
	g $O_2$ /g TOC	5,58
$Y'_{C/S}$	mol/mol	1,32
$Y_{C/S}$	g $CO_2$ -C/g CSB	0,44
	g $CO_2$ -C/g TOC	1,32



fen dieses kontaminierten Grundwassers als Toluol ( $C_7H_8$ ) zusammenfaßt, würde man einen Reduktionsgrad des Substrates von 5,14 und ein Verhältnis  $C_{S,CSB}/C_{S,TOC}$  von 3,43 erwarten.

### 7.3 Ergebnisse mit synthetischem Abwasser mit methylierten und chlorierten Phenolen

In weiteren Meßreihen wurde der biologische Abbau substituierter Phenole untersucht. Sie stellen eine Hauptkomponente von Grund- und Prozeßwässern von Kokereien und Gaswerken dar. Die inhibitorischen Effekte, die von solchen Wässern ausgehen, sind auf die phenolischen Verbindungen zurückzuführen (vgl. Kap. 3.2). Dabei konzentrieren sich die Untersuchungen auf methylierte Phenole, da der Abbau von reinem Phenol bereits von zahlreichen Wissenschaftlern(innen) untersucht wurde. Als Beispiel für chlororganische Verbindungen wurden auch Versuche mit 4-Chlorphenol durchgeführt.



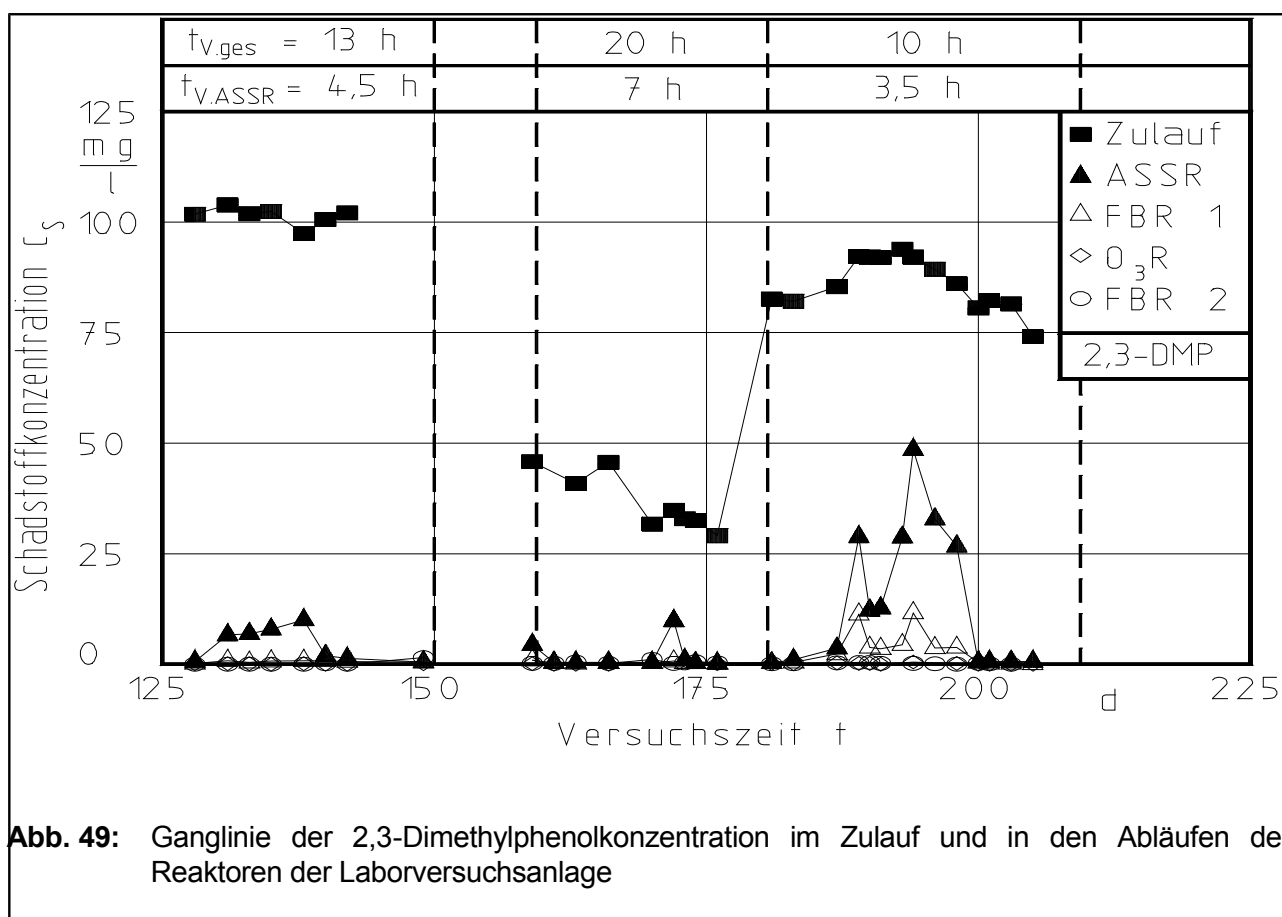
**Abb. 48:** Ganglinie der 2-Methylphenolkonzentration im Zulauf und in den Abläufen der Reaktoren der Laborversuchsanlage

#### 7.3.1 Elimination der Phenole in der Versuchsanlage

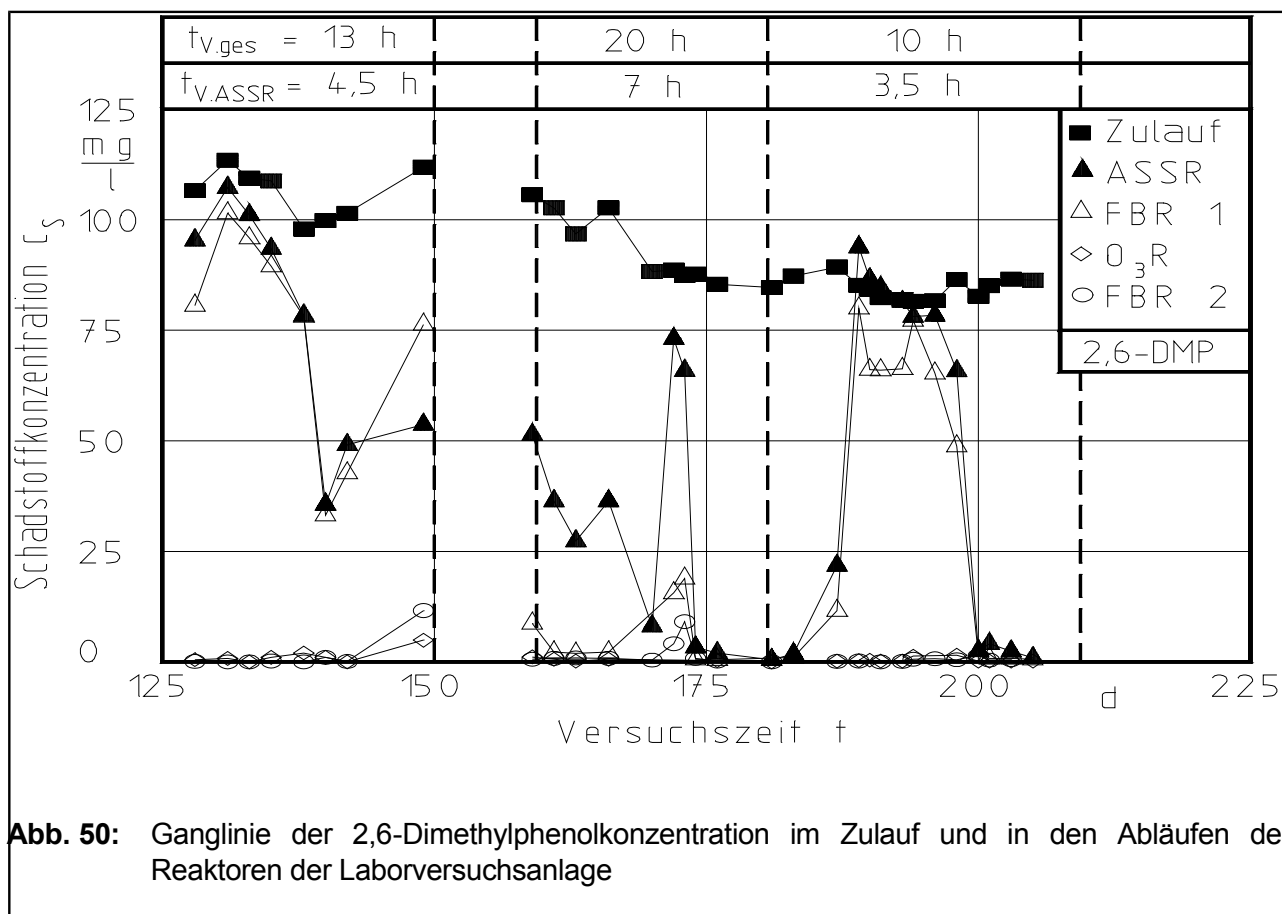
Zum Anfang dieser Untersuchungen wurde die Versuchsanlage mit relativ kleinen Konzentrationen an 2-, 3-Methylphenol (MP), 2,3-, 2,5-, 2,6- und 3,4-Dimethylphenol (DMP) in Betrieb genommen. Dieses Substratspektrum konnte mit der in Kap. 6 beschriebenen Methode ohne weitere Aufbereitung vermessen werden. Eine Erhöhung der Konzentration bewirkte einen Anstieg der Reaktoraustrittskonzentration des ASSR der Dimethylphenole; der Abbau der Kresole war weiterhin weitgehend quantitativ. Von den Dimethylphenolen erwies sich der Abbau des 2,6-DMP als schwierig. Es wurde erst dann vollständig abgebaut, wenn die anderen Phenole nur noch in

Spuren im Reaktor vorhanden waren. Daher wurde das Substratspektrum im folgenden eingeschränkt. Im ersten hier diskutierten Untersuchungszeitraum (128. - 207. Versuchstag) wurden 2-MP, 2,3- und 2,6-DMP von je 100 mg/l eingesetzt. In einem weiteren Untersuchungszeitraum 208. - 311. Versuchstag) wurde das 2-MP durch 4-Chlorphenol (4-CP) ersetzt.

In [Abb. 48](#) sind die Konzentrationen von 2-MP des Zulaufs und in den Abläufen der Laborversuchsanlage dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bereits nach dem ASSR 2-MP weitgehend abgebaut ist. Nur bei einer kleinen Verweilzeit von 3,5 h im ASSR und einer sprunghaften Erhöhung der Zulaufkonzentration von 50 auf 75 mg/l kommt es zu einem kurzzeitigen Anstieg der Austrittskonzentration aus dem ASSR. Der Abbau der anderen Reaktoren blieb davon unberührt.

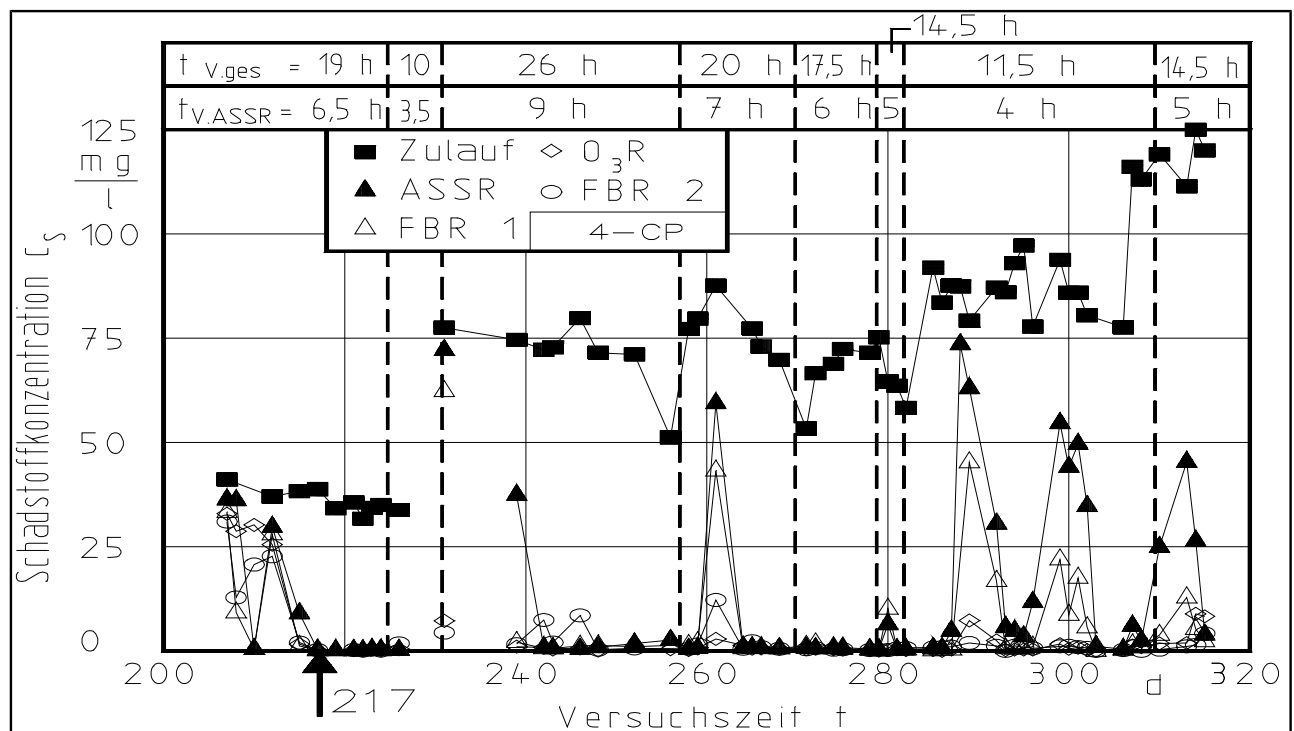
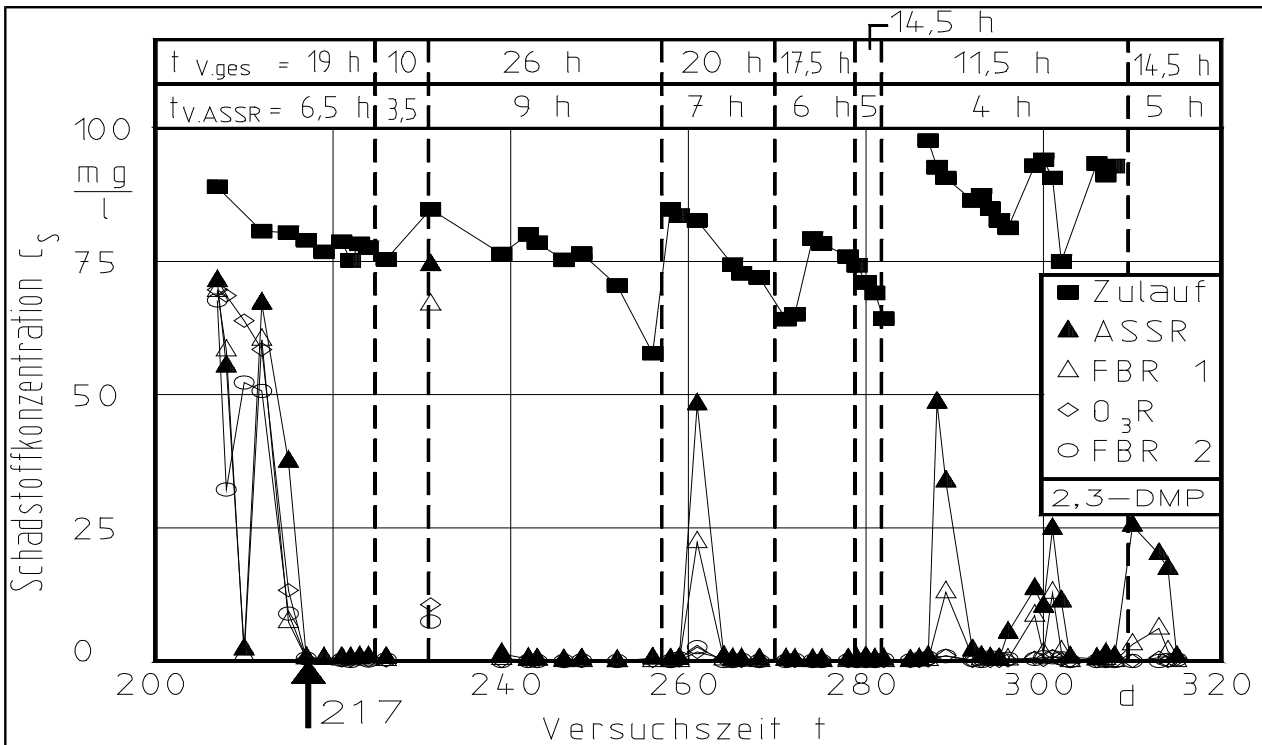


Ähnlich verhält es sich beim Abbau von 2,3-DMP. Wie aus [Abb. 49](#) ersichtlich ist, ist nach dem FBR 1 der Abbau meistens vollständig. Im ASSR liegen Austrittskonzentrationen unter 10 mg/l. Bei einer Verweilzeit von 3,5 h im ASSR und einer Erhöhung der Zulaufkonzentration von 50 auf 100 mg/l kommt es allerdings auch hier zu einer massiveren Störung als beim Abbau von 2-MP ([Abb. 48](#)). Der Abbau im ASSR geht für ca. zwei Wochen auf 75 % zurück. Auch im Austritt des FBR 1 sind einige mg/l 2,3-DMP zu messen.

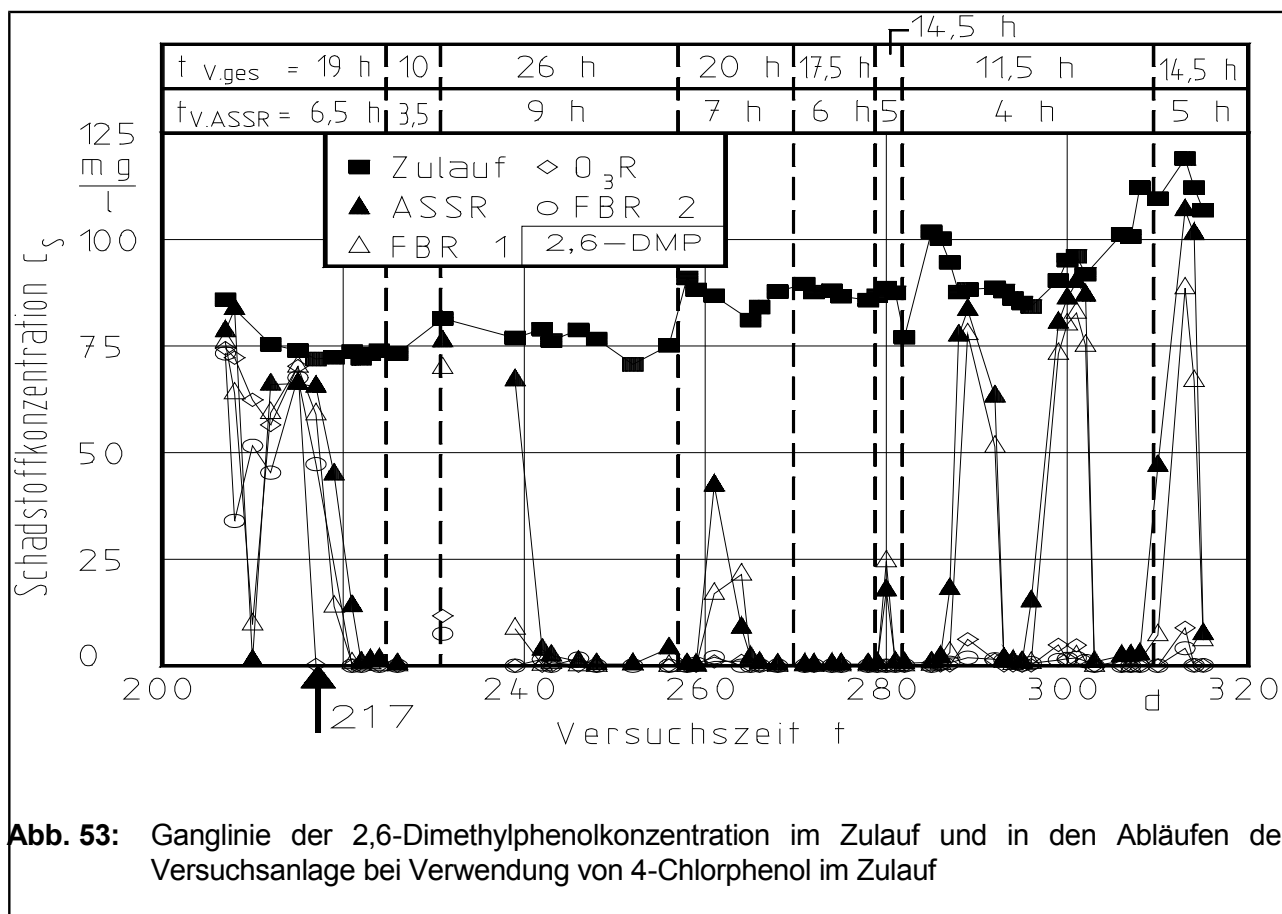


Ein völlig anderes Bild ergibt sich, wenn man den Abbau des 2,6-DMP's in der Laborversuchsanlage betrachtet (vgl. Abb. 50). In diesem Untersuchungsabschnitt ist ein vollständiger Abbau eher eine Ausnahme als die Regel. Erst nach einer Betriebszeit von zwei Monaten war die 2,6-DMP-Konzentration nach dem FBR 1 sehr klein. Die Austrittskonzentration aus dem ASSR nahm in dieser Zeit kontinuierlich ab, so daß, von kleinen Einbrüchen abgesehen, nach dem 175. Versuchstag bei einer Verweilzeit von 7 h im ASSR 2,6-DMP vollständig im ASSR abgebaut wurde. Eine Reduzierung der Verweilzeit auf 3,5 h im ASSR wirkte sich mit einer Verzögerung von wenigen Tagen äußerst negativ auf das Abbauverhalten aus. Sowohl im ASSR als auch im FBR 1 kam es zum vollständigen Erliegen des Abbaus für ca. zwei Wochen. Die anschließende Phase des weitgehenden Abbaus war nur von kurzer Dauer (195. bis 205. Versuchstag). Kleinste Störungen vermögen den Abbau von 2,6-DMP nachhaltig zu beeinträchtigen. Die Phenole werden im Ozonreaktor oxidiert, so daß sie nach ihm nicht mehr nachweisbar waren. Die Oxidationsprodukte waren allerdings im FBR 2 abbaubar (vgl. Kap. 7.3.4).

Im zweiten dargestellten Untersuchungsabschnitt erwies sich der Abbau von 2,3-DMP als am leichtesten. Der Abbau war bei stationären Zuständen der Laborversuchsanlage bereits nach dem ASSR vollständig (vgl. Abb. 51). Nach Verkürzungen der Verweilzeit oder drastischen Zunahmen der Zulaufkonzentration kam es zu einem Anstieg der Ablaufkonzentration des ASSR und des FBR 1. Bereits nach wenigen Tagen waren die niedrigen Werte wieder erreicht. Bei Verweilzeiten von



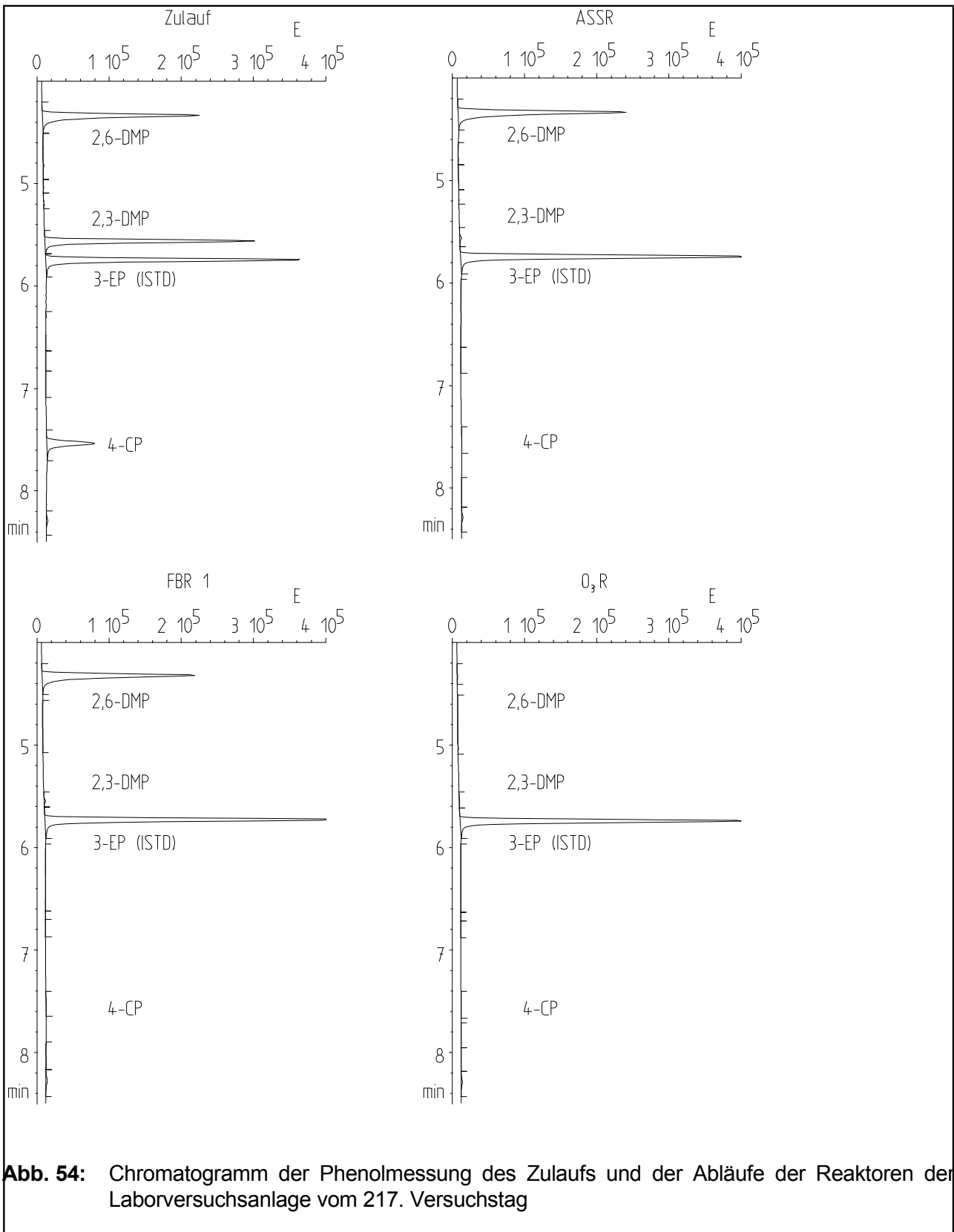
unter vier Stunden im ASSR reagierte das System sehr empfindlich auf kleine Störungen, so daß für einen stabilen Betrieb entsprechende Verweilzeiten zu empfehlen sind.



**Abb. 53:** Ganglinie der 2,6-Dimethylphenolkonzentration im Zulauf und in den Abläufen der Versuchsanlage bei Verwendung von 4-Chlorphenol im Zulauf

Ähnlich verhält es sich mit dem Abbau von 4-CP. Hier wurde die Zulaufkonzentration von 50 auf 75 mg/l gesteigert. Eine Verweilzeitverkürzung führte zu Einbrüchen der Abbaugrade im ASSR und im FBR 1, die im Vergleich zum Abbau von 2,3-DMP deutlich länger waren (vgl. [Abb. 52](#)). Dieser Effekt war verstärkt auch für 2,6-DMP feststellbar. Wie in [Abb. 53](#) zu erkennen ist, wurde 2,6-DMP erst abgebaut, nachdem kein 2,3-DMP mehr im Reaktor vorhanden war und die Konzentration von 4-CP auch schon deutlich reduziert war. Offenbar wird der Abbau von 2,6-DMP durch andere Substrate inhibiert. Bei einer Verweilzeit von 9 h im ASSR war ein stabiler Betrieb der Laborversuchsanlage möglich, und alle Phenole wurden bereits in der ersten Stufe weitgehend abgebaut.

Für den 217. Versuchstag ist in [Abb. 54](#) ein Chromatogramm der Phenolmessung für den Zulauf und den Ablauf der Reaktoren dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bereits im ASSR nur noch Spuren von 2,3-DMP und 4-CP enthalten sind. 2,6-DMP wurde hingegen kaum abgebaut. Polare, wasserdampfflüchtige Metabolite, die mit dieser analytischen Methode erfaßt würden, treten nicht auf. Im FBR 1 ändert sich die 2,6-DMP-Konzentration kaum. Eine vollständige Oxidation der Phenole tritt hingegen im Ozonreaktor ein, so daß in ihm und im nachfolgenden FBR 2 nur noch der interne Standard 3-Ethylphenol zu erkennen ist. Daher wurde auf die Darstellung des Chromatogramms des FBR 2 verzichtet.

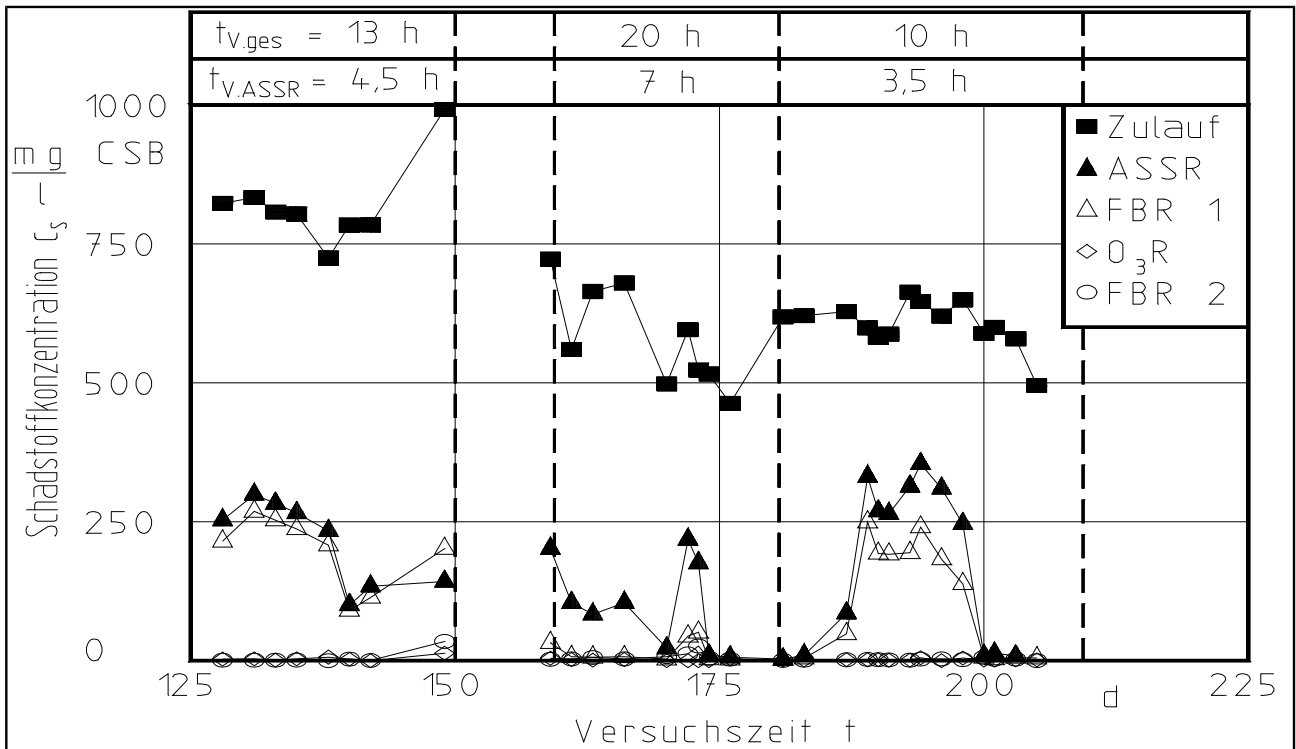


**Abb. 54:** Chromatogramm der Phenolmessung des Zulaufs und der Abläufe der Reaktoren der Laborversuchsanlage vom 217. Versuchstag

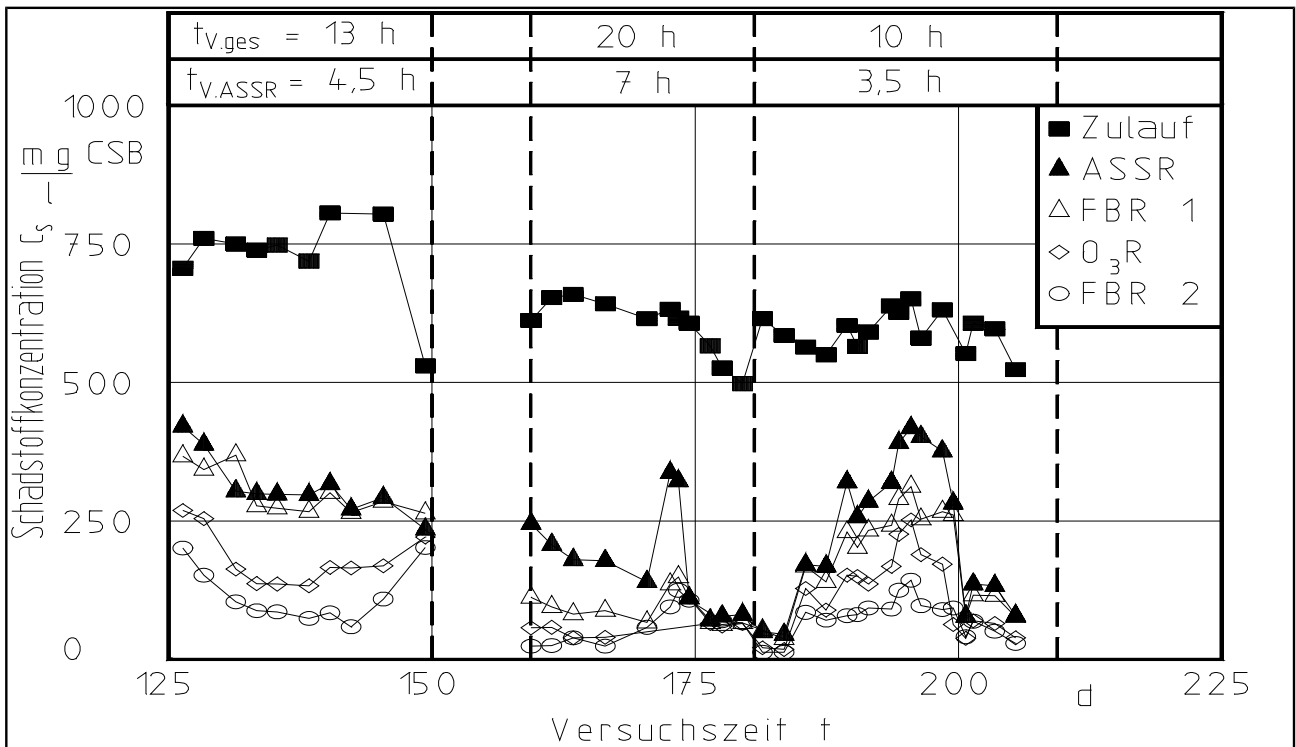
### 7.3.2 Vergleich der Schadstoffelimination der Einzelstoffe mit Summenparametern (CSB, TOC)

Auch wenn alle Einzelstoffe weitgehend eliminiert wurden, kann es sich auch um eine teilweise Metabolisierung handeln. Um darüber Auskünfte zu erhalten, wurde der Schadstoffabbau auch durch die Summenparameter CSB und TOC verfolgt. In der prinzipiellen Aussagekraft unterscheiden sich diese beiden Parameter hier nicht, so daß im folgenden nur der gemessene mit dem aus den Einzelstoffbestimmungen ermittelte theoretische CSB verglichen wird. Da sich Phenole mit dem Summenparameter CSB vollständig erfassen lassen, wird in Kap. 6.4.4.1 gezeigt. Für den Untersuchungszeitraum, in dem methylierte Phenole eingesetzt wurden, ist der aus den gemessenen Phenolkonzentrationen aus Gl. 94 ermittelte CSB ([Abb. 55](#)) dem gemessenen CSB ([Abb. 56](#)) gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, daß der theoretische CSB für den Ablauf des Ozonreaktors und des FBR 2's meistens sehr klein ist. Die gemessenen CSB-Konzentrationen liegen für die beiden Reaktoren immer deutlich über den theoretisch ermittelten, weil die Phenole durch die Ozonierung sehr schnell teiloxydiert werden, aber die Reaktionsprodukte dann nur sehr langsam weiter reagieren. Diese Oxidationsprodukte sind dann nicht in jedem Fall vollständig biologisch abbaubar (vgl. Kap. 7.3.4). Daher sind im FBR 2 z.T. recht hohe CSB-Konzentrationen anzutreffen. Für die ersten beiden Stufen, den ASSR und den FBR 1, verlaufen die theoretisch ermittelten CSB-Konzentrationen mit den gemessenen synchron. Allerdings liegen die theoretisch ermittelten Werte immer unterhalb der gemessenen, da in einem Bioreaktor auch nicht abbaubare Lysisprodukte auftreten, die mit den Summenparameter CSB erfaßt werden. In dieser Phase ist daher davon auszugehen, daß der biologische Abbau, wenn er stattfand, vollständig war.

Im Untersuchungszeitraum, in dem 4-Chlorphenol mit im Abwasser vorhanden war, ergibt sich ein etwas differenzierteres Bild. In [Abb. 57](#) ist der aus den Phenolkonzentrationen theoretische ermittelte CSB über der Versuchszeit aufgetragen und in [Abb. 58](#) die entsprechend gemessenen CSB-Konzentrationen. Für die Konzentrationen im Ablauf des Ozonreaktors und des FBR 2 gilt das oben Gesagte. Im ASSR und im FBR 1 erfolgt die vollständige Elimination der Phenole relativ schnell, sie werden aber nicht vollständig mineralisiert. Die Schadstoffkonzentration gemessen als CSB hingegen fällt langsamer mit der Zeit und erreicht erst nach zwei bis drei Wochen eine CSB-Konzentration, die auf Restprodukte des Stoffwechsels zurückzuführen sind. Hieran ist zu erkennen, daß nicht der erste oxidative Angriff an die Phenole der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Spaltung stärker oxidierten Ringstrukturen, wie sie z.B. beim Abbau von 2,6-DMP auftreten, scheint auch nicht spontan und schnell abzulaufen. Daher bedarf es einer ca. dreiwöchigen Adaptionsphase, bis die Phenole vollständig biologisch abgebaut werden.

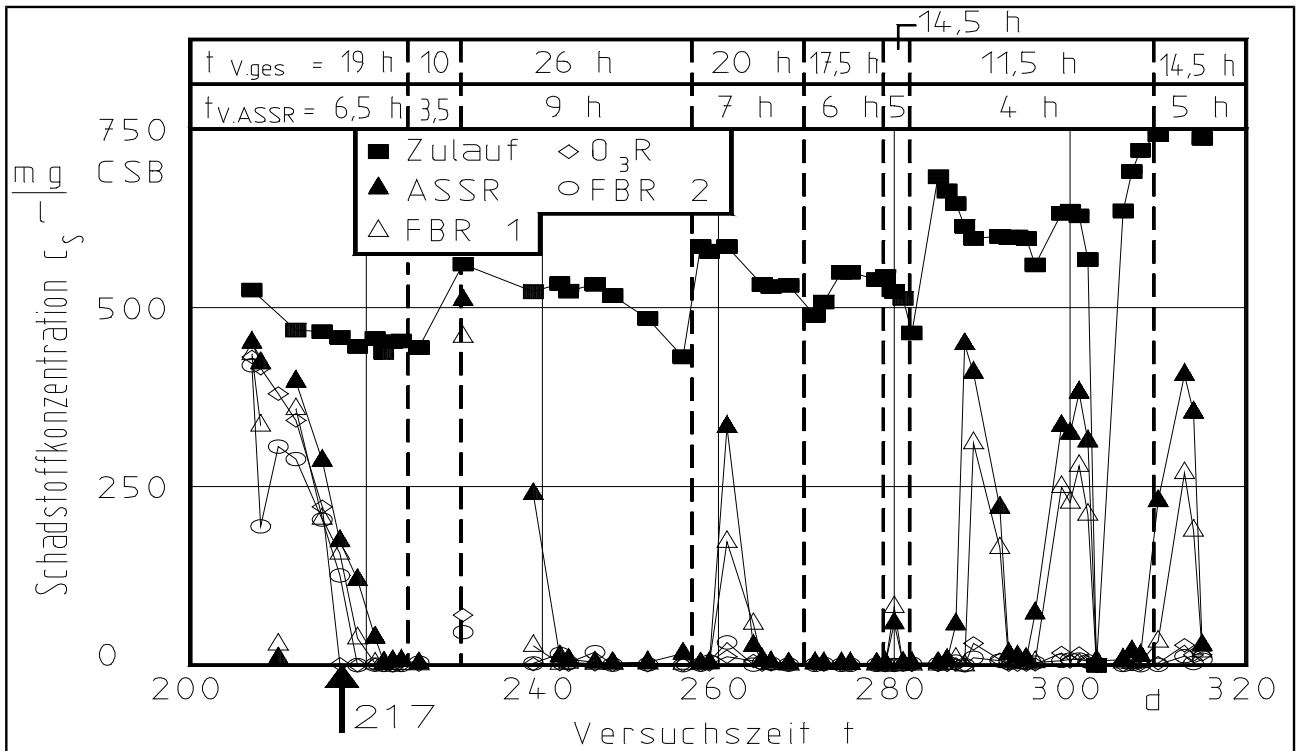


**Abb. 55:** Ganglinie des aus Einzelstoffbestimmungen ermittelten theoretischen CSB im Zulauf und in den Abläufen der Reaktoren der Laborversuchsanlage

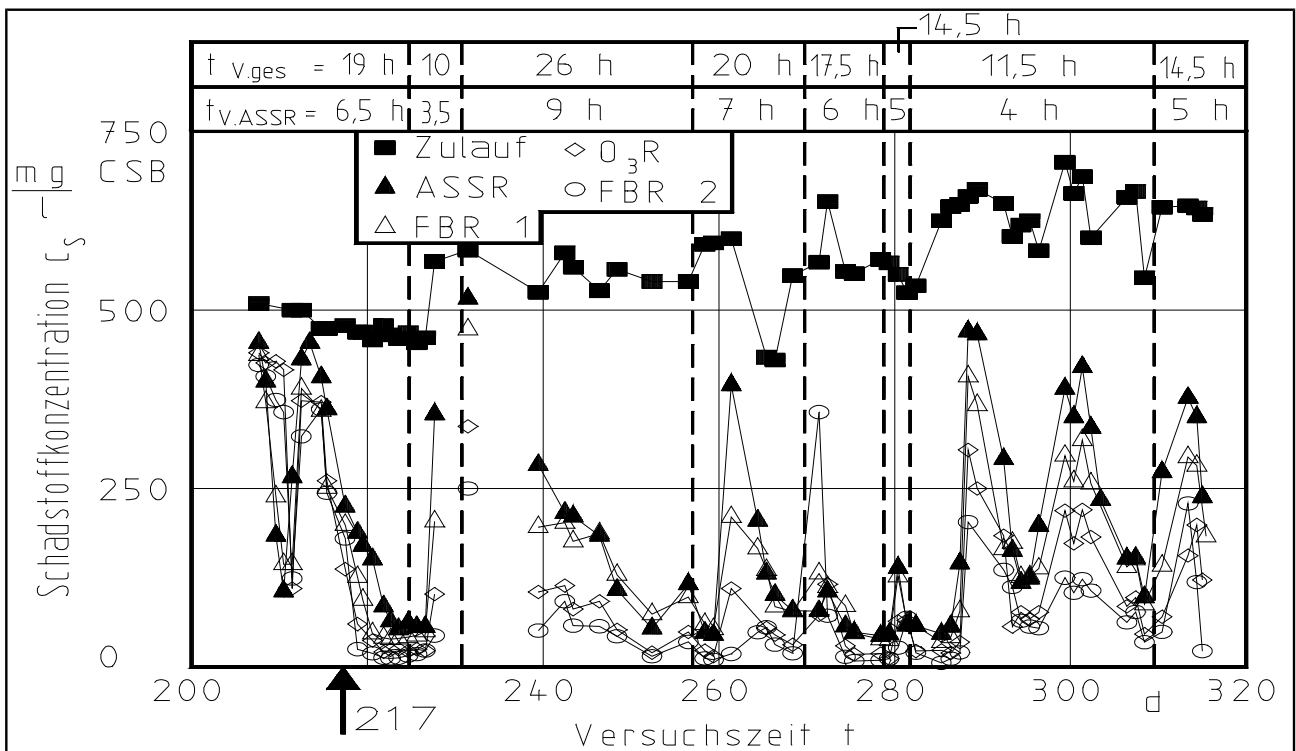


**Abb. 56:** Ganglinie der Schadstoffkonzentration gemessen als CSB im Zulauf und in den Abläufen der Reaktoren der Laborversuchsanlage





**Abb. 57:** Ganglinie des aus Einzelstoffbestimmungen ermittelten theoretische CSB im Zulauf und in den Reaktorabläufen der Versuchsanlage beim Einsatz von 4-CP



**Abb. 58:** Ganglinie der Schadstoffkonzentration gemessen als CSB im Zulauf und in den Abläufen der Reaktoren der Versuchsanlage beim Einsatz von 4-Chlorphenol

### 7.3.3 On-line Überwachung der Versuchsanlage durch die Messung der Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit

An jedem Versuchstag wurden die Sauerstoffverbrauchs- und die Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit in den Bioreaktoren ermittelt. Im ASSR kann mit Hilfe der Schadstoffkonzentration und die Schadstoffabbaugeschwindigkeit auf Basis von Summenparametern errechnet werden. Weil kein signifikanter Unterschied bei Verwendung der Basis CSB und TOC auftrat werden hier nur die Ergebnisse für den CSB dargestellt werden.

**Tab. 14:** Ertragskoeffizienten beim Abbau von Phenolen mit einer Mischkultur im ASSR

128. bis 205. Versuchstag	Y' <sub>O<sub>2</sub>/S</sub>	Y' <sub>C/S</sub>	Y' <sub>B/S</sub> Gl. 95	Y' <sub>B/S</sub> Gl. 96
	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
Mittelwert	1,164	0,892	0,377	0,491
s/	0,180	0,180	0,401	0,322
Indices der Ertragskoef.	[B] = g oTS; [S] = g TOC bzw. g CSB; [O <sub>2</sub> ] = g;			
Y (TOC)	3,104	-	0,261	0,128
Y (CSB)	0,954	0,268	0,08	0,039
207. bis 311. Versuchstag	Y' <sub>O<sub>2</sub>/S</sub>	Y' <sub>C/S</sub>	Y' <sub>B/S</sub> Gl. 97	Y' <sub>B/S</sub> Gl. 98
	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
Mittelwert	1,128	1,029	-0,017	0,181
s/	0,241	0,159	-	1,23
Indices der Ertragskoef.	[B] = g oTS; [S] = g TOC bzw. g CSB; [O <sub>2</sub> ] = g;			
Y (TOC)	3,01	-	-	0,369
Y (CSB)	0,842	0,288	-	0,103

In Abb. 59 sind die Ergebnisse für den Untersuchungszeitraum, in dem 2-MP, 2,3- und 2,6-DMP eingesetzt wurden, dargestellt. Die Meßwerte für die Schadstoffaustrittskonzentration und für die Schadstoffabbaugeschwindigkeit konnte, abgesehen vom 150. bis 175. Versuchstag, an denen die Anzahl der Messungen unzureichend war, durch die On-line-Messung approximiert werden. So konnte die Abnahme der Schadstoffabbaugeschwindigkeit und der einhergehende Anstieg der Schadstoffkonzentration im Reaktor zwischen dem 180. und 210. Versuchstag verfolgt werden. Die Schwankungen der Umsatzleistung im ASSR im Untersuchungszeitraum, in dem 2,3-, 2,6-DMP und 4-CP eingesetzt wurden, werden durch die On-line-Messungen gut erfaßt (vgl. Abb. 60). Auf die Messung der Schadstoffkonzentration im Ablauf der Reaktoren kann aber nicht verzichtet werden, da ihre Ermittlung aus den Umsatzgeschwindigkeiten für Sauerstoff und

Kohlendioxid unzureichend sind. Durch den Einsatz eines Prozeßrechners kann die Genauigkeit aber noch gesteigert werden, zumal hier nur eine Messung pro Tag berücksichtigt werden konnte. Der Reduktionsgrad des Substrates, aus Summenparametern ermittelt, unterscheidet sich von denen aus Einzelstoffbestimmungen ermittelten nicht signifikant (vgl. Kap. 6.4.4.1). Die Ertragskoeffizienten, die sich für die beiden betrachteten Untersuchungszeiträume im Mittel ergaben, sind in Tab. 15 zusammengestellt. Auffallend große Werte ergeben sich für die Ertragskoeffizienten Sauerstoff/Substrat und Kohlendioxid/Substrat. Daran ist zu erkennen, daß die Mikroorganismen die Substrate hier fast ausschließlich zum Energiegewinn nutzen. Daraus resultiert dann ein sehr kleiner Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat. Die erheblichen Unterschiede der Ergebnisse für den Ertragskoeffizient Biomasse/Substrat ergeben sich aus Meßungenauigkeiten. Diese kleinen Ertragskoeffizienten Biomasse/Substrat sind auch der Grund für die langen Adaptionsphasen. Die in der Literatur angegebenen Werte sind wesentlich größer. Sie wurden hier aber mit einer Biomasse, die nur auf einer C-Quelle angereicht wurde, ermittelt. Diese Mischung unterschiedlicher Phenole in recht hoher Konzentration scheint sich nachteilig auf ihren Abbau auszuwirken. Zum besseren Verständnis dieser Vorgänge müssen noch umfangreiche Untersuchungen zur Kinetik des Abbaus substituierter Phenole durchgeführt werden.

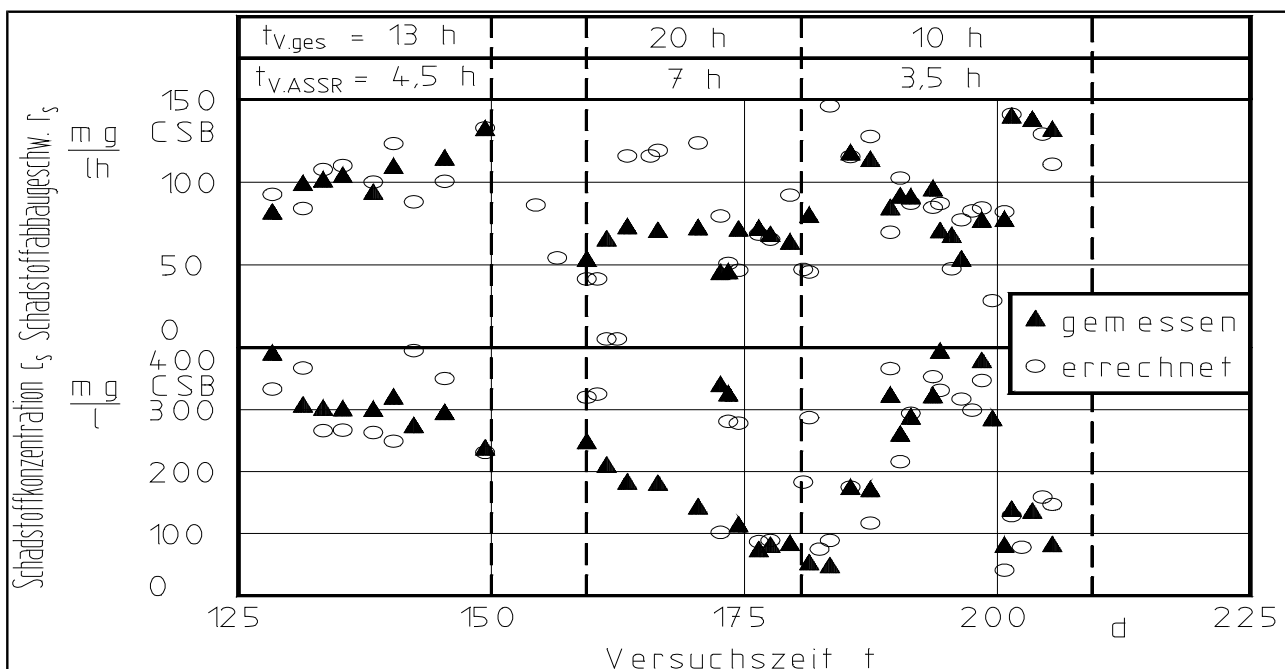


Abb. 59: Vergleich der errechneten mit der gemessenen Schadstoffabbaugeschwindigkeit und -Konzentration im ASSR (Gl. 99 und Gl. 100)

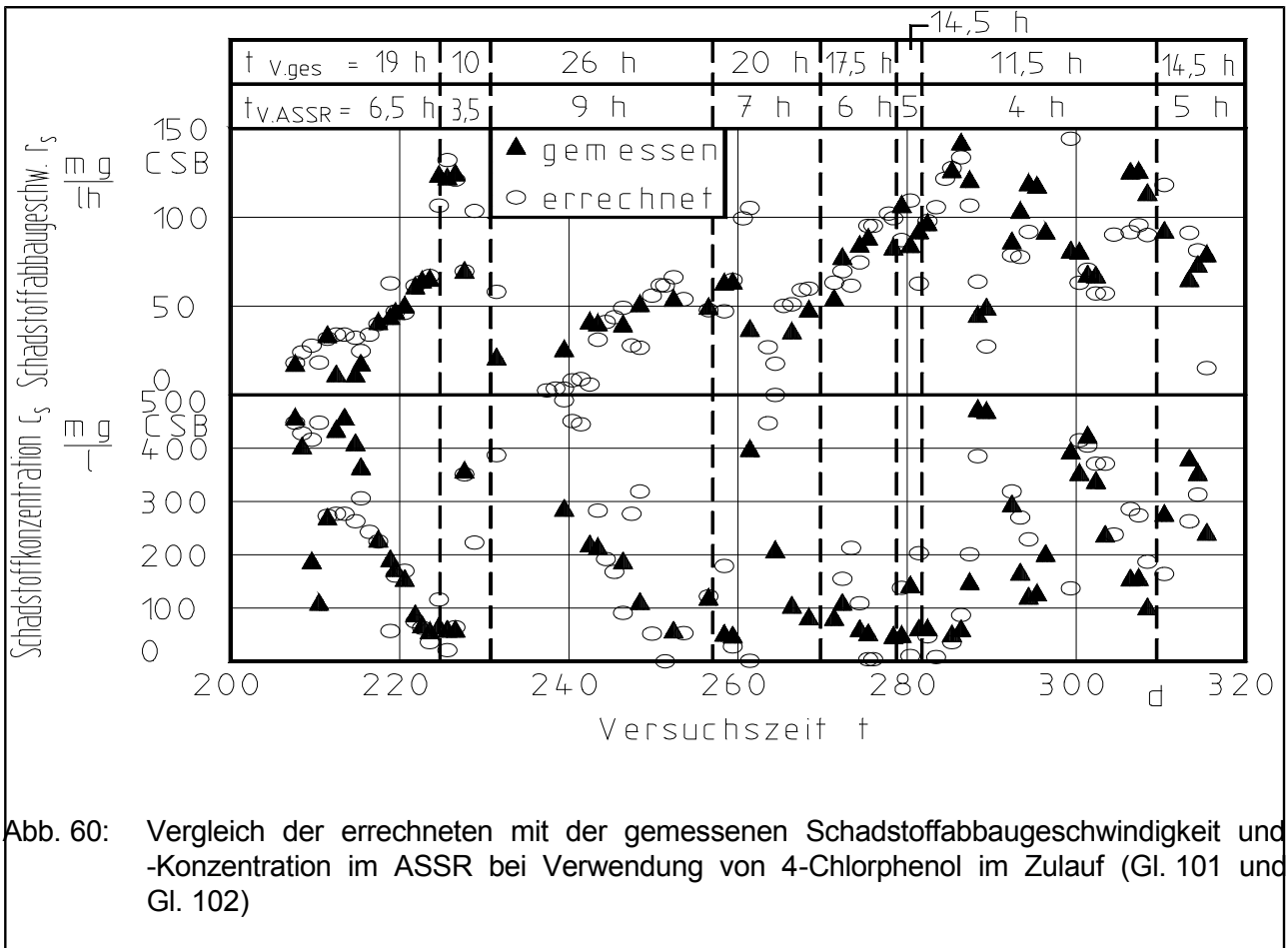
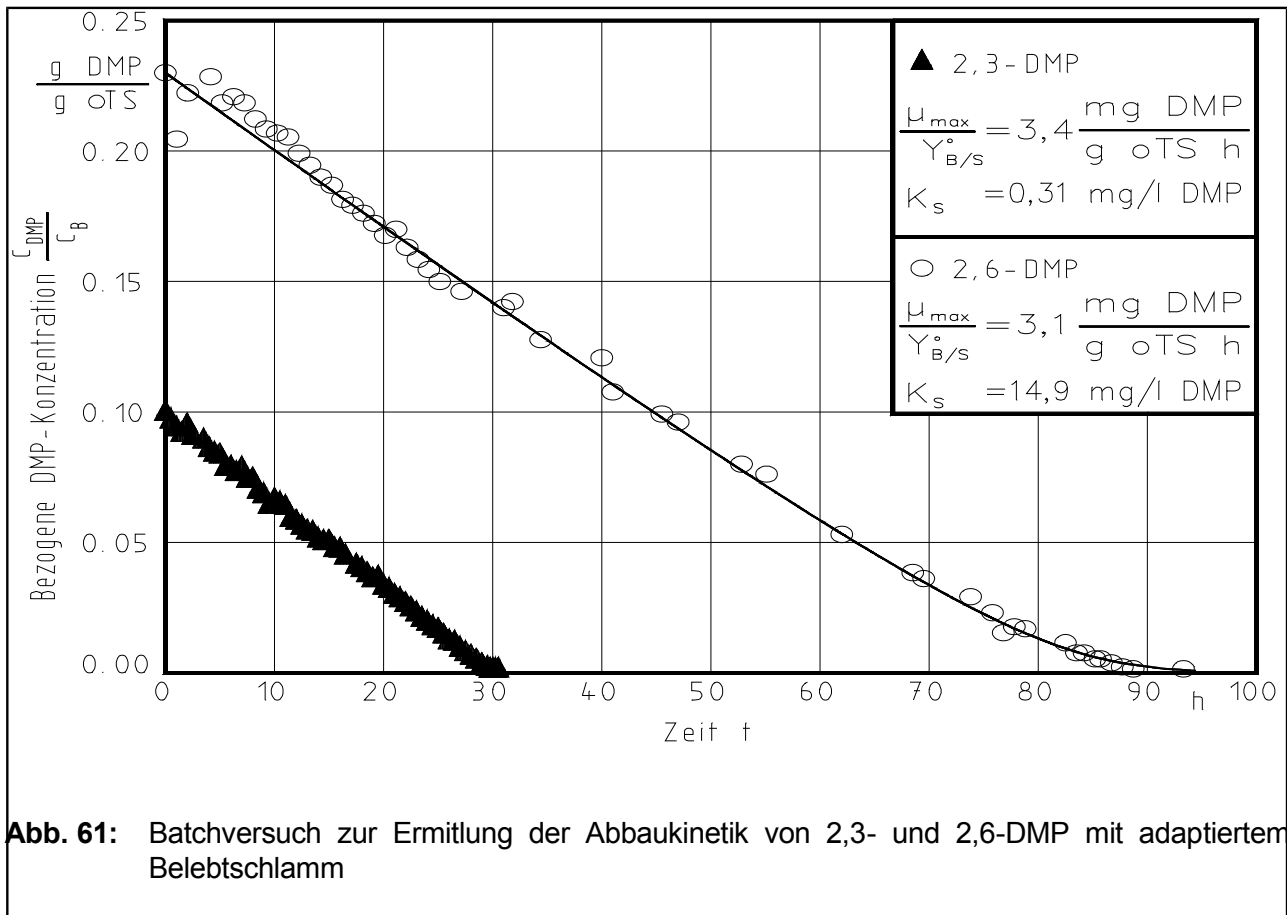


Abb. 60: Vergleich der errechneten mit der gemessenen Schadstoffabbaugeschwindigkeit und -Konzentration im ASSR bei Verwendung von 4-Chlorphenol im Zulauf (Gl. 101 und Gl. 102)

### 7.3.4 Begleitende Untersuchungen zum Abbau methylierter und chlorierter Phenole

Um weiter Aufschlüsse über das Abbauverhalten der substituierten Phenole zu erhalten, wurden begleitende Batchversuche durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es, einerseits die Abbaukinetik der Phenole als Einzelsubstanz mit einer Mischkultur und andererseits Interaktivitäten des Abbaus verschiedener Phenole untereinander zu ermitteln.



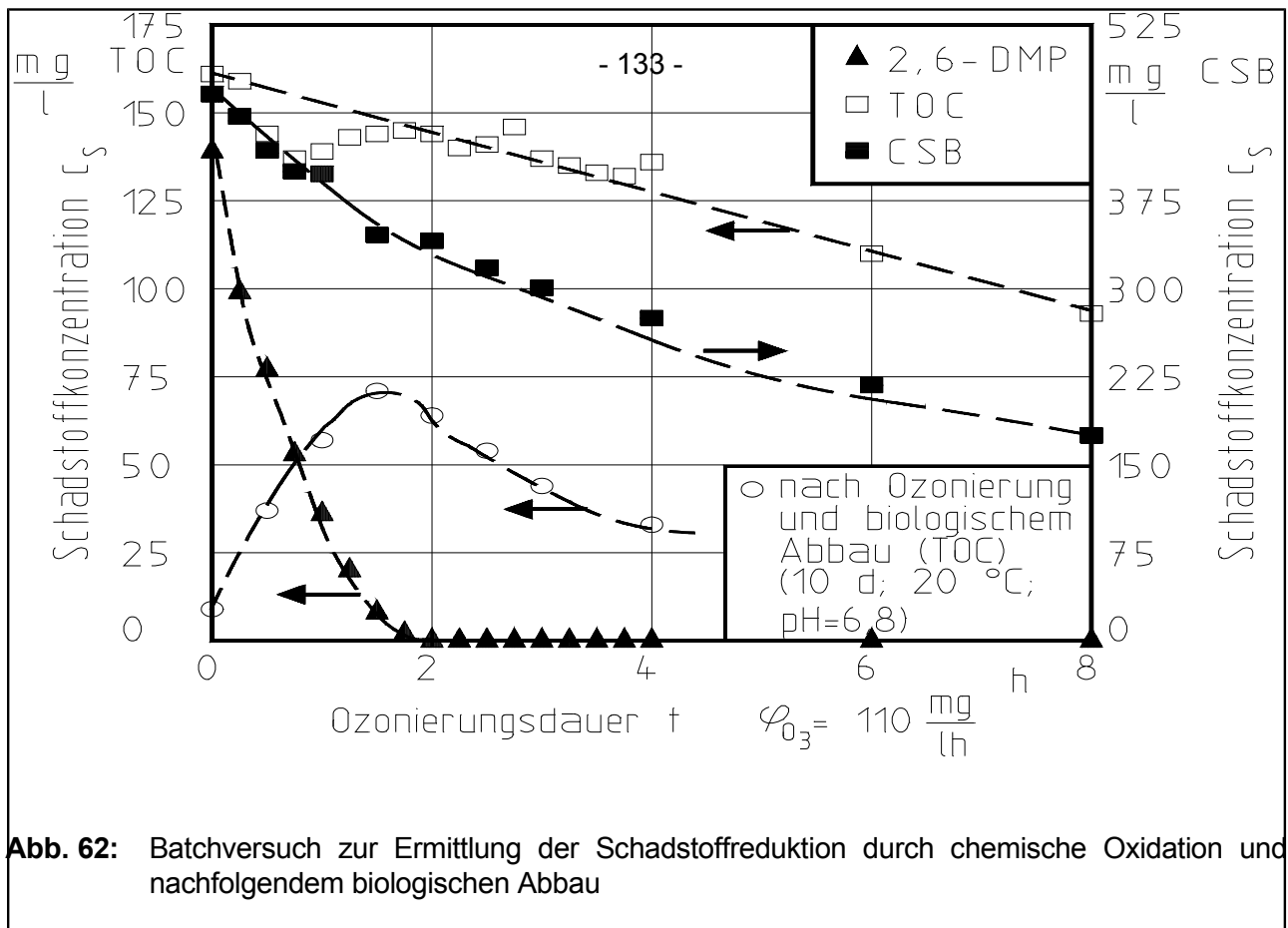
Zur Ermittlung der Abbaukinetiken der Einzelstoffe wurde Belebtschlamm aus dem ASSR entnommen und in einem Rührreaktor auf das zu untersuchende Substrat adaptiert. Erst nachdem ein stabiler Abbau erzielt war, wurde ein Batchversuch durchgeführt. Die Startkonzentration betrug 300 mg/l. In Abb. 61 sind die Ergebnisse für 2,3- und 2,6-DMP dargestellt. Da mit unterschiedlichen Biomassekonzentrationen gearbeitet wurde, sind die Phenolkonzentrationen auf die Biomassekonzentration bezogen dargestellt, damit ein unmittelbarer Vergleich möglich wird. Die Biomassekonzentration war in beiden Fällen so groß, daß der Biomassezuwachs durch Substratabbau vernachlässigt werden konnte. Es ist zu erkennen, daß sich beide Substanzen sehr ähnlich verhalten. Durch eine nichtlineare Regression wurde versucht die Meßwerte durch eine Monod- (Gl. 103) und eine Haldanekinetik (Gl. 104) abzubilden. Bei Verwendung der Haldanekinetik konnte keine Verbesserung der Korrelation erzielt werden. Als Hemmkoeffizient  $K_H$  ergaben sich Werte von mehr als  $10^6$  mg/l DMP, woraus geschlossen werden kann, daß im untersuchten Konzentrationsbereich keine Substratüberschußhemmung vorlag. Die maximalen Substratabbauraten sind mit  $0,08 \text{ g DMP / (g oTS d)}^{-1}$  für 2,3-DMP bzw.  $0,07 \text{ g DMP / (g oTS d)}^{-1}$  für 2,6-DMP jeweils extrem klein. Ein Unterschied ist nur für die Sättigungskoeffizienten bezüglich des Substrates  $K_s$  feststellbar ( $K_s = 0,3 \text{ mg/l}$  für 2,3-DMP bzw.  $K_s = 15 \text{ mg/l}$  für 2,6-DMP). Hiermit läßt sich das unterschiedliche Abbauverhalten von 2,3- und 2,6-DMP nur teilweise erklären. **Gnirß, 1991**, stellte fest, daß *Nocardia asteroides*, die zur Familie der *Actinomyceten* gehört und als Blähschlammverursacher bekannt ist, verantwortlich für den Abbau von

2,6-DMP war. In einem Airlift-Reaktor mit nachgeschaltetem Eindicker kommt es so leicht zu einem Biomasseaustrag, der für die Einbuße des Abbaus von 2,6-DMP verantwortlich zu machen ist, zumal schon kleinste Biomasseverluste bei den hier vorliegenden kleinen Wachstumsraten der Mikroorganismen zu einer starken Abnahme der Abbaugeschwindigkeit führen. Die Biomasse zum Abbau von Phenolen sollte daher an festen Trägern immobilisiert werden, um nicht auf ihre Sedimentationsfähigkeit angewiesen zu sein. Der Effekt des Biomasseaustrages wird im Airlift-Reaktor noch dadurch verstärkt, daß Phenole die Oberflächenspannung des Wasser an der Luft herabsetzen und dadurch wesentlich kleinerer Luftbläschen entstehen, die sich an den Biomasseflocken anlagern und im Strömungsfeld nicht abgeschert werden. Hiedurch wird der Biomasseverlust noch verstärkt. Auch **Klein et al., 1990**, hatten keinen Erfolg mit dem Abbau von 2,6-DMP in einem Submersreaktor. Erst in der zweiten Stufe mit immobilisierter Biomasse gelang der vollständige Abbau von 2,6-DMP (vgl. Kap. 3).

Die Abbaukinetik von 4-CP konnte nicht ermittelt werden, weil es nicht gelang, die Biomasse auf 4-CP anzureichern. Dieses Substrat wird aber schneller abgebaut als die beiden untersuchten Dimethylphenole. Die Biomasse verliert aber schnell die Eigenschaft, 4-CP abzubauen, wenn Substratmangel vorliegt. Andererseits wirkt das Substrat 4-CP toxisch auf die Biomasse, was u.U. zu einer irreversiblen Schädigung mit totalem Verlust jeder Abbauleistung führt.

Es konnte auch gezeigt werden, daß der Abbau von 2,3-DMP nicht von 2,6-DMP beeinflusst wird. Hingegen vermögen Chlorphenole den Abbau von 2,3-DMP zu verlangsamen. In einer Respirationszelle zeigte **zum Bruch, 1991**, daß sowohl 4-CP als auch 2,4-DCP die Atmungsgeschwindigkeit einer 2,3-DMP-abbauenden Mischkultur herabsetzen. Um einen sehr deutlichen Effekt zu erzielen, sind allerdings Konzentrationen von mehr als 100 mg/l notwendig. Dagegen wird der Abbau von 4-CP durch eine Mischkultur verbessert bzw. erst ermöglicht, wenn als Cosubstrat 2-MP vorliegt. Mit Abbautest im Schüttelkolben konnte **Cuno, 1990**, zeigen, daß der Abbau von 4-CP an das Vorhandensein eines weiteren Substrates gebunden ist. Der exakte Mechanismus des Abbaus konnte noch nicht geklärt werden.

Um ein Modell des Abbaus einer Mischung aus substituierten Phenolen aufstellen zu können, fehlen noch viele grundlegenden Erkenntnisse, die nur durch gezielte Zusammenarbeit mit den Fachrichtungen Mikrobiologie, zur Charakterisierung der Mikroorganismen, ihrer Stoffwechselleistung und den beteiligten Enzymen, Chemie, zur Analytik der Metabolite und Stoffe in einer schwierigen Matrix, und Ingenieurwissenschaften, zur Entwicklung innovativer Reaktorkonzept sowie zur Umsetzung der Ergebnisse von Naturwissenschaftlern in die Praxis, gewonnen werden können. Um eine Regelungsstrategie für den biologischen Abbau sicher und stabil zu gewährleisten, sind weitere Ergebnisse der Grundlagenforschung notwendig. Nur wenn das gelingt, werden biologische Verfahren zur Reinigung von Problemabwässern an Akzeptanz gewinnen.



### 7.3.5 Untersuchungen der Ozonierung von substituierten Phenolen mit anschließendem biologischen Abbau

Der chemische Angriff von Phenolen durch Ozon erfolgt sehr schnell (vgl. Kap. 4). Auch in der Laborversuchsanlage wurden die Phenole nach dem Ozonreaktor nicht mehr nachgewiesen. Es konnte gezeigt werden, daß ihre Oxidation nicht vollständig war, und der nachfolgende biologische Abbau im FBR 2 ebenfalls nicht zu einer kompletten Elimination führte, wenn die Schadstoffaustrittskonzentration aus dem FBR 1 zu groß war (vgl. Abb. 9). Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, wurde ein Batchversuch zur Ozonierung von 2,6-DMP als persistenstem Phenol durchgeführt. Neben der 2,6-DMP-Konzentration wurde die Schadstoffreduktion auch durch die Summenparameter CSB und TOC überprüft. Inwieweit sich die Oxidationsprodukte biologisch abbauen lassen, wurde in Schüttelkolben verfolgt, denen neben der Probe noch anorganische Nähr- und Spurstoffe sowie adaptierte Biomasse aus dem FBR 2 zugesetzt wurden. Der Abbau erfolgte bei 20 °C zehn Tage lang. Die Meßergebnisse sind in Abb. 62 dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die 2,6-DMP-Konzentration sehr schnell abnimmt. Diese Umwandlungsgeschwindigkeit ist durch die Menge des adsorbierten Ozons limitiert. Solange noch 2,6-DMP in der Lösung vorhanden ist, konnte kein Ozon in der Abluft des Reaktors gemessen werden. Die Oxidation des 2,6-DMP's ist nur sehr unvollständig. Zu dem Zeitpunkt, an dem das 2,6-DMP vollständig eliminiert ist, sind vom CSB erst 27 % und vom TOC erst 11 % umgesetzt worden. Anschließend nimmt die Schadstoffkonzentration gemessen als CSB und als TOC linear weiter ab. Nach acht Stunden sind noch 38 % des ursprünglich vorhandenen CSB bzw. 58 % des ursprünglich vorhandenen TOC im Reaktor zu finden. Es ist also nur ein kleiner Teil des 2,6-DMP's vollständig

mineralisiert worden. Oxidationsprodukte scheinen sich anzureichern. Diese sind nicht in jedem Fall biologisch vollständig abbaubar. Wie in Abb.62 zu erkennen ist, steigt die Konzentration des biologisch nicht abbaubaren Restes gemessen als TOC mit der Ozonierungsdauer an. Etwa zu dem Zeitpunkt, an dem kein 2,6-DMP mehr vorhanden ist, nimmt die Konzentration an nicht abbaubaren Verbindungen ein Maximum ein. Dann sind allerdings erst 26 % des CSB bzw. 10 % des TOC eliminiert. Erst nach weiterer Ozonierung, wenn die Abnahme des CSB schon 40 % beträgt, kann der Rest biologisch bis auf 20 % der ursprünglichen Konzentration nachgereinigt werden. Es ist also beim Ozonieren von phenolhaltigen Wässern für eine ausreichende Oxidation zu sorgen, sonst werden persistente Stoffe synthetisiert.



## 8 Zusammenfassung

1. Es wurde eine vierstufige Laborversuchsanlage, bestehend aus
  - einem Airlift-Schlaufensuspensionsreaktor (biologisch), (ASSR)
  - einem Festbettumlaufreaktor (biologisch), (FBR 1)
  - einem Ozonreaktor (chemisch) und (O3R)
  - einem Festbettumlaufreaktor (biologisch), (FBR 2)entworfen, angefertigt und in Betrieb genommen.
2. Die Untersuchungen erfolgten an drei unterschiedlichen Wässern: einem synthetischen Grundwasser, das durch Emulgierung eines PAK-haltigen Ölkonzentrat vom Sanierungsgelände der ehemaligen Firma Pintsch hergestellt wurde (Pintsch-Grundwasser), einem kontaminierten Grundwasser vom Gaswerk Berlin Charlottenburg (GASAG-Grundwasser) und einen synthetischen Abwasser mit methylierten und chlorierten Phenolen (Phenol-Abwasser).
3. Sowohl durch eine schrittweise Verringerung der Verweilzeit als auch durch eine Erhöhung der Zulaufkonzentration konnte die Raumbelastung auf 200 mg/lh CSB im ASSR für das Pintschgrundwasser gesteigert werden, ohne den Schadstoffabbaugrad von ca. 80 % zu verschlechtern. Schwankungen der Ablaufkonzentration des ASSR wurden im ersten Festbettreaktor aufgefangen ( $\alpha = 90 \%$ ).
4. Der biologisch nicht abbaubare Restschadstoff konnte durch eine Ozonierung mit nachfolgendem biologischen Abbau im zweiten Festbettreaktor um weitere 50 % vermindert werden.
5. Die PAK wurden bereits im ASSR weitgehend abgebaut. Nach dem ersten Festbettreaktor waren ihre Konzentrationen sehr gering ( $< 10 \mu\text{g/l}$ ). Aus Stripp- und Adsorptionsversuchen kann geschlossen werden, daß entsprechende Verluste bei den kontinuierlichen Versuchen ausgeschlossen sind.
6. Ein stark kontaminiertes Grundwasser vom Gelände des Gaswerks Charlottenburg (200 mg/l CSB) konnte bis auf eine Restschadstoffkonzentration von 60 mg/l CSB ( $\alpha = 70 \%$ ) biologisch im ASSR und im FBR 1 in 6 h Verweilzeit gereinigt werden. Eine weitere Reduzierung der Verweilzeit auf die Hälfte ist bei geringfügiger Verschlechterung des Abbaugrades möglich.
7. Der Restschadstoffgehalt konnte durch Ozonierung und nachfolgenden biologischen Abbau in einem Festbettumlaufreaktor (FBR 2) in 4,5 h Verweilzeit auf 25 mg/l CSB gereinigt werden. Hierfür waren  $5 \text{ kWh/m}^3$  an elektrischer Energie und  $2 \text{ l O}_2/\text{l}$  Abwasser erforderlich. Durch eine Steigerung des Wirkungsgrades sowie einer Verbesserung des Stoffübergangs im Ozonreaktor werden diese Werte noch deutlich unterschritten werden können.
8. Ein mit methylierten Phenolen angesetztes Abwasser konnte biologisch gereinigt werden. Bei einer Verweilzeit von 7 h im ASSR war der Abbau schon in ihm weitgehend vollständig. Bei

Verkürzungen der Verweilzeit oder sprunghafter Erhöhung der Zulaufkonzentration kam es zu massiven Betriebsstörungen, die nicht vom FBR 1 aufgefangen werden konnten.

9. Im Ozonreaktor wurden alle Phenole oxidiert. Die dabei entstandenen Oxidationsprodukte wurden nur z.T. im FBR 2 weiter abgebaut. Mit Batchversuchen konnte gezeigt werden, daß eine weitgehend chemisch-biologische Schadstoffreduktion von 2,6-DMP nur bei einer CSB-Elimination von mehr als 50 % im Ozonreaktor möglich ist.
10. Die simultane biologische Reinigung von methylierten Phenolen mit 4-Chlorphenol war möglich. 2,6-DMP erwies sich als die Komponente, die am schwersten abbaubar war. Ein stabiler Betrieb mit weitgehendem Abbau war bei 9 h Verweilzeit im ASSR möglich.
11. Die Ursachen der massiven Betriebsstörungen, die bei Belastungsschankungen auftraten, konnten noch nicht identifiziert werden. Um die Prozesse besser beschreiben zu können, werden weitere Informationen über die Kinetik des Abbaus von Mischsubstraten, über die abbauen Mikroorganismen und über die entstehenden Stoffwechselprodukte benötigt. Nur so kann das Reaktordesign so verbessert werden, daß mit kleinen Verweilzeiten ein stabiler biologischer Abbau erreicht werden kann.
12. Bei allen eingesetzten Wässern konnte der biologische Abbau durch On-line-Meßgrößen (Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit) verfolgt werden. Durch das Aufstellen von Elementarbilanzen konnten die verbleibenden Ertragskoeffizienten bestimmt werden. Da die Schadstoffzulaufkonzentration und der Zulaufvolumenstrom bekannt waren, gelang es die Schadstoffkonzentration im Reaktor zu berechnen und Störungen zu erkennen. Mit Hilfe des Einsatzes von Prozeßrechner und einem besseren Verständnis mikrobieller Stoffumwandlungsmechanismen werden biologische Verfahren an Attraktivität gewinnen.
13. Der Einsatz von Ozon hat sich bei zwei der drei eingesetzten Abwässer bewährt. Hierdurch gelang es persistente Reststoffe dem nachfolgenden biologischen Abbau zu erschließen. Außerdem fungierte der Ozonreaktor als Sicherheitsstufe. Bei phenolhaltigen Abwässer ist es allerdings besser die Reaktorvolumina der biologischen Stufen zu vergrößern, sowie die Biomasse geeignet zu immobilisieren, um so den Prozeß stabil betreiben zu können.

## Anhang

Berechnung der Gleichgewichtskonzentration der gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen, die sich im Gleichgewicht zur  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Gasphase befinden  
Literaturverzeichnis  
Tabellen

## Berechnung der Gleichgewichtskonzentration der gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen, die sich im Gleichgewicht zur CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase befinden

Zur Berechnung einer Gleichgewichtskonzentration zwischen der Konzentration in der Gasphase und der Flüssigphase eines Gases, das mit Wasser reversibel reagiert, müssen zunächst einige Überlegungen angestellt werden. Der Zusammenhang zwischen dem Partialdruck der Komponente und der Konzentration in der Flüssigphase kann durch das Henrygesetz beschrieben werden:

$$c_i^* = H' p_i \quad (\text{A1})$$

mit  $c_i^*$  als Gleichgewichtskonzentration der Komponente i,  
 $H'$  als Henrykoeffizient und  
 $p_i$  als Partialdruck der Komponente i.

Der Partialdruck der Komponente i der trocknen Luft kann berechnet werden, wenn der Molenbruch und der Absolutdruck der Komponente i in der Gasphase bekannt ist:

$$p_i = (p_0 + p_{\bar{o}} - p_{\text{H}_2\text{O}}) x_i \quad (\text{A2})$$

mit  $p_0$  als Umgebungsdruck,  
 $p_{\bar{o}}$  als Überdruck im Reaktor,  
 $p_{\text{H}_2\text{O}}$  als Dampfdruck des Wassers und  
 $x_i$  als Molenbruch der Komponente i in trockner Luft.

Da in dieser Arbeit unter der Konzentration des gelösten CO<sub>2</sub>'s auch seine Reaktionsprodukte mit Wasser verstanden werden, muß noch der Zusammenhang zwischen der CO<sub>2</sub>-Konzentration und der Konzentration des gesamten anorganischen Carbonates, betrachtet als CO<sub>2</sub>, abgeleitet werden. Mit folgenden Reaktionsgleichungen läßt sich das System Wasser/CO<sub>2</sub> beschreiben:



Da die Konzentration der freien Kohlensäure in Relation zum CO<sub>2</sub> sehr gering ist ( $c'_{\text{CO}_2} / c'_{\text{H}_2\text{CO}_3} \approx 500$ ; **Sontheimer et al., 1980**) werden Gl. 4 und Gl. 5 folgendermaßen zusammengefaßt:



Das Dissoziationsgleichgewicht von Hydrogencarbonat läßt sich folgendermaßen beschreiben:



Um das Verhältnis zwischen Säure und Base in Analogie zu Gl. 9



mit  $\text{HS}$  als Säure und  
 $\text{B}^-$  als Base.

ermitteln zu können, muß man das Massenwirkungsgesetz (Gl. 11)

$$\frac{c'_{\text{H}_3\text{O}^+} c'_{\text{B}^-}}{c'_{\text{HB}}} = K_s \quad (\text{A12})$$

anwenden.

Wendet man das Massenwirkungsgesetz (Gl. 14) auf die Gl. 15 und auf die Gl. 16 an, und beachtet dabei:

$$p_{\text{H}}^{\text{KI}} = -\lg \left( \frac{K_s}{c'_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right) \quad (\text{A13})$$

so erhält man folgende Beziehungen:

$$\lg \left( \frac{c'_{\text{HCO}_3^-}}{c'_{\text{CO}_2}} \right) = \text{pH} - \text{pK}_{\text{S1}} \quad (\text{A18})$$

mit  $\text{pK}_{\text{S1}}$  als  $\text{pK}_{\text{S}}$ -Wert des Säure/Basen-Paares  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  4 und

$$\lg \left( \frac{c'_{\text{CO}_3^{2-}}}{c'_{\text{HCO}_3^-}} \right) = \text{pH} - \text{pK}_{\text{S2}} \quad (\text{A19})$$

$\text{pK}_{\text{S2}}$  als  $\text{pK}_{\text{S}}$ -Wert des Säure/Basen-Paares  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  6.

Aus Gl. 20 kann die Hydrogencarbonatkonzentration als Funktion des pH-Wertes und der  $\text{CO}_2$ -Konzentration berechnet werden:

$$c'_{\text{HCO}_3^-} = c'_{\text{CO}_2} 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{S1}}} \quad (\text{A21})$$

Ebenso kann aus Gl. 22 unter Berücksichtigung von Gl. 23 die Carbonatkonzentration als Funktion des pH-Wertes und der  $\text{CO}_2$ -Konzentration ausgedrückt werden:

$$c'_{\text{CO}_3^{2-}} = c'_{\text{CO}_2} 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{S1}}} 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{S2}}} = c'_{\text{CO}_2} 10^{2\text{pH} - \text{pK}_{\text{S1}} - \text{pK}_{\text{S2}}} \quad (\text{A24})$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung für die Konzentration des gesamten anorganischen Kohlenstoffs

$$c'_{\text{CO}_2, \text{ges.}} = c'_{\text{CO}_2} + c'_{\text{HCO}_3^-} + c'_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (\text{A25})$$

kann die Konzentration des gesamten Kohlenstoffs an der Phasengrenzfläche g/f als  $\text{CO}_2$  betrachtet folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$c_{\text{CO}_2}^* = H' \left[ p_0 + p_{\text{ö}} - p_{\text{H}_2\text{O}} \right] y_1 \left[ 1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{S1}}} + 10^{2\text{pH} - \text{pK}_{\text{S1}} - \text{pK}_{\text{S2}}} \right] \quad (\text{A26})$$

Die Gl. 27 wird in Kap. 6.4.2 zur Berechnung der Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit benötigt.

## Literaturverzeichnis

- Anbar, M.; Meyerstein, D.; Neta, P.:** Reactivity of Aliphatic Compounds towards Hydroxyl Radicals. *Journal Chemical Society (B)*, 1966; S. 742 - 747
- Anselmo, A.M.; Mateus, M.; Cabral, J.M.S.; Novais, J.M.:** Degradation of Phenol by Immobilised Cells of *Fusarium Flocciferum*. *Biotechnology Letters*, 7, 1985; S. 889 - 894
- Apajalahti, J.H.A.; Kärpänöja, P.; Salkinoja-Salonen, M.S.:** *Rhodococcus chlorophenolicus* sp. nov., a Chlorphenol-Mineralizing Actinomycete. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 36, 1986; S. 246 - 251
- Apajalahti, J.H.A.; Salkinoja-Salonen, M.S.:** Adsorption of Pentachlorophenol (PCP) by Bark Chips and Its Role in Microbial PCP Degradation. *Microb. Ecol.*, 10, 1984; S. 359 - 367
- Apajalahti, J.H.A.; Salkinoja-Salonen, M.S.:** Degradation of Polychlorinated Phenols by *Rhodococcus chlorophenolicus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 25, 1986; S. 62 - 67
- Argo, D.G.; Clup, R.L.; Hansen, S.P.:** Ozone and Biological Activated Carbon. in: *Activated Carbon Adsorption*; Vol. 2 Hrsg.: McGuire, M.J.; Suffet, I.H.; S. 349 - 370
- Atlas, R.M.:** Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective. *Microbiological Review*, 45, 1981; S. 180 - 209
- Baker, M.D.; Mayfield, C.I.:** Microbial and Non-Biological Decomposition of Chlorphenols and Phenol in Soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 13, 1980; S. 411 - 424
- Bak, F.; Widdel, F.:** Anaerobic Degradation of Phenol and Phenol Derivatives by *Desulfobacterium phenolicum* sp. nov.. *Archive of Microbiology*, 146, 1986; S. 177 - 180
- Barnsley, E.A.:** The Bacterial Degradation of Fluoranthene and Benzo(a)pyrene. *Canadian Journal of Microbiology*, 21, 1975; S. 1004 - 1008
- Bartels, I.; Knackmuss, H.-J.; Reineke, W.:** Suicide Inactivation of Catechol 2,3-Dioxygenase from *Pseudomonas putida* mt-2 by 3-Halocatechol. *Applied and Environmental Microbiology*, 47, 1984; S. 500 - 505
- Beccari, M.; Di Pinto, A.C.; Passino, R.; Ramadori, R. et al:** Single Sludge Anoxic-Aerobic Systems for Biological Treatment of Coke Plant Wastewaters. *Water Science and Technology*, 16, 1984; S. 421 - 432
- Beltrame, P.; Beltrame, P.L.; Carniti, P.; Pitea, D.:** Kinetics of Phenol Degradation by Activated Sludge in a Continuous-Stirred Reactor. *Journal WPCF*, 52, 1980; S. 126 - 133
- Berwick, P.G.:** Physical and Chemical Conditions for Microbial Oil Degradation. *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 1984; S. 1294 - 1305
- Blackburn, J.W.; Troxler, W.L.; Sayler, G.S.:** Prediction of the Fates of Organic Chemicals in a Biological Treatment Process - An Overview. *Environmental Progress*, 3, 1984; S. 163 - 175
- Blanch, H.W.; Einsele, A.:** The Kinetics of Yeast Growth on Pure Hydrocarbones. *Biotechnology and Bioengineering*, 15, 1973; S. 861 - 877
- Blanch, H.W.; Fietcher, A.:** Dispersion and Coalescence Phenomena in the Hydrocarbon Fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 16, 1974; S. 539 - 543
- Blanch, H.W.:** Invited Review Microbial Growth Kinetics. *Chemical Engineering Communications*, 8, 1981; S. 181 - 211
- Bollag, J.-M.:** Microbial Transformation of Pesticides. *Advanced Applied Microbiology*, 18, 1974; S. 75 - 130
- Boyd, S.A.; Shelton, D.R.:** Anaerobic Biodegradation of Chlorphenols in Fresh and Acclimated Sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 47, 1984; S. 272 - 277
- Bramstedt, K.:** Behandlung eines Abwassers der Altlastensanierung durch biologischen Abbau und Ozonierung in einer mehrstufigen Anlage. Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der TU Berlin, 1989
- Breure, A.M.; Volkering, F.; Andel, van J.G.:** Microbial Conversion of Naphthalene, Phenanthrene and Anthracene. in: *International Symposium ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY 22-25 April 1991 Oostende (Belgien)*; S. 425 - 428

- Brinkmann, G.; Kühn, R.:** Biologischer Abbau von Mineralölprodukten im Scheibentauchkörper-Verfahren. Gesundheits-Ingenieur, 89, 1968; S. 179 - 186
- zum Bruch, U.:** Kinetik des aeroben Abbaus methylierter und chlorierter Phenole. Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der TU-Berlin, 1990
- de Bruin, W.; Vis, P.; Bröercken, G.; Rinzema, A. et al.:** Entwicklung eines Bioreaktors zum Abbau xenobiotischer Verbindungen im Grundwasser. in: Altlastensanierung 1990; 3. int. TNO/KfK-Kongreß. Hrsg.: F. Arndt, M.Hinsenveld, W.J. van den Brink; Band II; S. 1295 - 1296
- Bumpus, J.A.:** Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by *Phanerochaete chrysosporium*. Applied and Environmental Microbiology, 55, 1989; S. 154 - 158
- Bumpus, J.A.; Tien, M.; Wright, D.; Aust, S.D.:** Oxidation of Persistent Environmental Pollutants by a White Rot Fungus. Science, 228, 1985; S. 1434 - 1436
- Caire, T.P.; Lawler, D.F.; Humenick, M.J.Jr.:** Biological Treatability of Underground Coal Gasification Wastewater. Proceeding of the 38th International Waste Conference, 1983; S. 519 -527
- Cameotra, S.S.; Singh, H.D.; Hazarika, A. K.; Baruah, J.N.:** Mode of Uptake of Insoluble Solid Substrates by Microorganisms. II: Uptake of Solid n - Alkanes by Yeast Bacteria Species. Biotechnology and Bioengineering, 25, 1983; S. 2945 - 2956
- Cardinal, L.J.:** Degradation and Biotransformation of Isophorone, Xylenols, Cresols and Polycyclic Hydrocarbons in Acclimated Activated Sludge: Use of Enrichment Reactors to Enhance this Process. Dissertation an der University of California Los Angeles, in Civil Engineering, 1989
- Cerniglia, C.E.; Heitkamp, M.A.:** Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Aquatic Environment. In: Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment; Hrsg. Varanasi, U.; Boca Raton, Fl; 1989; S. 41 - 68
- Cerniglia, C.E.:** Microbial Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Advances in Applied Microbiology, 30, 1984; S. 31 - 71
- Cerniglia, C.E.; White, G.L.; Heflich, R.H.:** Fungal Metabolism and Detoxification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Archive of Microbiology, 143, 1985; S. 105 - 110
- Chakravarthy, M.; Singh, H.D.; Baruah, J.N.:** A Kinetic Modell for Microbial Growth on Liquid Hydrocarbons. Biotechnology and Bioengineering, 27, 1975; S. 399 - 413
- Chen, P.N.; Junk, G.A.; Svec, H.J.:** Reactions of Organic Pollutants. I. Ozonation of Acenaphthylene and Acenaphthene. Environmental Science and Technology, 13, 1979; S. 451 - 454
- Chi, C.T.; Howell, J.A.:** Transient Behavior of a Continuous Stirred Tank Biological Reactor Utilizing Phenol as an Inhibitory Substrate. Biotechnology and Bioengineering, 18, 1976; S. 63 - 80
- Corless, C.E.; Reynolds, G.L.; Graham, N.J.D.; Perry, R.:** Ozonation of Pyrene in Aqueous Solution. Water Research, 24, 1990; S. 1119 - 1123
- D'Adamo, P.D.; Rozich, A.F.; Gaudy, Jr A.F.:** Analysis of Growth Data with Inhibitory Carbon Sources. Biotechnology and Bioengineering, 26, 1984; S. 397 - 402
- D'Ans, J.; Lax, E.:** Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band I. Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1967.
- D'Ans, J.; Lax, E.:** Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band II. Organische Verbindungen 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1983.
- Davey, J.F.; Gibson, D.T.:** Bacterial Metabolism of para- and meta-Xylene: Oxidation of a Methyl Substituend.. Journal of Bacteriology, 119, 1974; S. 923 - 929
- Davis, E.M.; Murray, H.-E.; Liehr, J.G.; Powers, E.L.:** Technical Note: Basic Microbial Degradation Rates and Chemical Byproducts of Selected Organic compounds. Water Research, 15, 1981; S. 1125 - 1127
- Davis, W.W.; Krah, M.E.; Clowes, G.H.A.:** Solubility of Carcinogenic and Related Hydrocarbons in Water. 1942; S. 108 - 110
- Debus, O.; Krebs, H.; Rubio, M.A.; Wilderer, P.A.:** Der biologische Abbau flüchtiger

- Schadstoffe bei Einsatz eines Membranbegasungssystems zur Sauerstoffversorgung in einer Sickerwasserreinigungsanlage. In: Altlastensanierung 1990; 3. Int. TNO/KfK-Kongreß. Hrsg.: F. Arndt, M. Hinsenveld, W.J. van den Brink; Band II; S. 1257 - 1258
- Deckwer, W.-D.:** Reaktionstechnik in Blasensäulen. Grundlagen der chemischen Technik. Verfahrenstechnik der chemischen und verwandter Industrien. Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main und Verlag Sauerländer, Aarau, 1985
- Dellweg, H.:** Biotechnologie; Grundlagen und Verfahren. VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987
- Dieringer, E.; Mack, B.:** Voruntersuchungen zum biologischen Abbau von n-Alkanen am Beispiel von Dodecan. Projektarbeit des FB Umwelttechnik am Institut für Verfahrenstechnik der TU Berlin, 1989
- van Dijken, J.P.; Harder, W.:** Growth Yield of Microorganisms on Methanol and Methane. A Theoretical Study. Biotechnology and Bioengineering, 17, 1975; S. 15 - 30
- Ditzelmüller, G.; Loidl, M. Ferschl, A. Streichsbier, F.:** Abbau von Phenolen durch *Xanthobacter* sp. CP. gwf Wasser/Abwasser, 132, 1991; S. 343 - 344
- Dix, K. D.; Fritz, J. S.:** Simple Steam Distillation for Sample Preparation Prior to Gas Chromatographic Determination of Organic Compounds. Journal of Chromatography, 408, 1987; S. 201 - 210
- Dorn, E.; Knackmuss, H.-J.:** Chemical Structure and Biodegradability of Halogenated Aromatic Compounds. Biochemical Journal, 174, 1978; S. 85 - 94
- Dott, W.:** Chlorierte Kohlenwasserstoffe - Produktion, Anwendung und Toxizität. In: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung; Biologischer Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen, Hrsg. Sonderforschungsbereich 193: Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer, TU-Berlin, Berlin, 1992; S. 3 - 16
- Dreher, W. und Klamberg, H.:** Zum Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. III Reaktionsprodukte der Umsetzung von weiteren PAKs in Wasser mit Ozon. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie, 331, 1988; S. 290 - 294
- Duguet, J.P.; Anselme, C.; Mazounie, P.; Mallevialle, J.:** Application of Combined Ozone - Hydrogen Peroxide for the Removal of Aromatic Compounds from a Groundwater. Ozone Science & Engineering, 12, 1990; S. 281 - 294
- Dwyer, D.F.; Krumme, M.L.; Boyd, S.A.; Tiedje, J.M.:** Kinetics of Phenol Biodegradation by an Immobilized Methanogenic Consortium. Applied and Environmental Microbiology, 52, 1986; S. 345 - 351
- Dzombak, D.A.; Luthy, R.E.:** Estimating Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils. Soil Science, 137, 1984; S. 292 - 308
- Edwards, V.H.:** The Influence of High Substrate Concentrations on Microbial Kinetics. Biotechnology and Bioengineering, 12, 1970; S. 679 - 712
- Elsner, A.; Löffler, F.; Miyashita, K.; Müller R.; Lingens, F.:** Resolution of 4-Chlorobenzoate Dehalogenase from *Pseudomonas* sp. Strain CBS3 into Three Compounds. Applied and Environmental Microbiology, 57, 1991; S. 324 - 326
- Engelhard, G.; Rast, H.G.; Wallnöfer, P.R.:** Cometabolism of Phenol and Substituted Phenols by *Nocardia spec.* DSM 43251. FEMS Microbiology Letters, 5, 1979; S. 377 - 383
- Engesser, K.-H.; Fischer, P.:** Degradation of Haloaromatic Compounds. In: Biodegradation: Natural and Synthetic Materials Hrsg. Betts, W.B., Springer, Berlin Heidelberg, 1991; S. 15 - 54
- Engesser, K.-H.:** Strategien des bakteriellen Abbaus von Chloraromaten. In: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung; Biologischer Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen, Hrsg. Sonderforschungsbereich 193: Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer, TU-Berlin, Berlin, 1992; S. 79 - 86
- Erickson, L.E.; Yang, S.-S.; Öner, M.D.:** Statistical Estimation of Kinetic and Yield Parameters. Handbook on Anaerobic Fermentations, 1989. Hrsg. Erickson, L.E. und Fung, D.Y.-C.; Marcel Dekker; S. 463 - 497
- Etzensperger, M.; Thoma, S.; Petrozzi, S.; Dunn, I.J.:** Phenol Degradation in a Three-Phase



- Biofilm Fluidized Sand Bed Reaktor. Bioprocess Engineering, 4, 1989; S. 175 - 181
- Ewers, J.; Rubio, M.A.; Knackmuss, H.-J. Freier-Schröder, D.:** Bacterial Metabolism of 2,6-Xylenol. Applied and Environmental Microbiology, 55, 1989; S. 2904 - 2908
- Ewing, R.C.:** Shell Refinerie Uses Pollution-Abatement Units. The Oil and Gas Journal. 8, 1971; S. 62 - 65
- Fan, L.S.; Fujie, K.; Long, T.-R.:** Some Remarks on Gas-Liquid Mass Transfer and Biological Phenol Degradation in a Draft Tube Gas-Liquid-Solid Fluidized Bed Bioreaktor. AIChE Symposium Series, 241, 1980; S. 102 - 109
- Fawell J.K.; Hunt, S.:** Environmental Toxicology: organic pollutants. Ellis Horwood Series in Water and Wastewater Technology, Ellis Horwood, 1988; 440 S.
- Fellenberg-Grahl, R.:** Kontamination und Sanierung von Böden ehemaliger Gaswerke und Kokereien. Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der TU - Berlin, 1989
- Fetzel, S.; Müller, R.; Lingns. F.:** Degradation of 2-Chlorbenzate by *Pseudomonas cepacia* 2CBS. Biol. Chem. Hoppe-Seyler, 370, 1989; S. 1173 - 1182
- Finnerty, W.R.; Singer, M.E.:** Microbial Enhancement of Oil Recovery. Bio/Technology, 40, 1983; S. 47 - 54
- Fischer, B.; Rüffer, H.; Düppers, W.; Nagels, G.; Knorre, H.:** Entgiftung cyanidhaltiger Gichtgaswaschwassers von Hochöfen. Z. Wasser Abwasser Forschung, 14, 1981; S. 210 - 217
- Fischer, P.:** Reaktionskinetische Untersuchungen zum mikrobiellen Phenolabbau. Dissertation an der TU Berlin, Fachbereich Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie, 1989
- Flor, A.; Groß, M.; Möllers, P.:** Biologische-chemische Behandlung eines öl- und PAK-haltigen Abwassers aus der Altlastensanierung. Projektarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der TU-Berlin, 1989
- von Frahne, D.; Ling, St.:** Abbau halogenierter Verbindungen vom Typ der chlorierten Phenole an einem biologischen Festbettreaktor. Fett Wissenschaft Technologie, 89, 1987; S. 86 - 91
- Gaier, Th.:** Aerober Biologischer Abbau von Toluol durch einen Membrangebundenen Biofilm. Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der TU Berlin, 1990
- George, E.J.; Neufeld, D.:** Degradation of Fluorene in Soil by Fungus *Phanerochaete chrysosporium*. Biotechnology and Bioengineering, 33, 1989; S. 1306 - 1310
- Gibson, D.T.; Jernia, D.M.; Yagi, H.; Yeh, H.J.C.:** Oxidation of the Carcinogens Benzo[a]pyrene and Benzo[a]anthracene to Dihydrodiols by a Bacterium. Science, 189, 1975; S. 295 - 297
- Gibson, D.T.:** Microbial Degradation of Aromatic Compounds. Science, 161, 1968; S. 1093 - 1097
- Gibson, D.T.:** Microbial Degradation of Hydrocarbons. Dahlem Workshop on the Nature of Seawater, Berlin, 1975a; S. 667 - 696
- Gibson, D.T.:** Microbiological Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In : Proc. 3rd International Biodegradation Symposium. Hrsg. Sharply und Kaplan, 1975b; S. 57 - 66
- Gibson, G.T.; Koch, J.R.; Kallio, R.E.:** Oxidative Degradation of Hydrocarbons by Microorganisms I. Enzymatic Formation of Catechol from Benzene II. Metabolism of Halogenated Aromatic Hydrocarbons. Biochemistry, 7, 1968; S. 2653 - 2662 und S. 3795 - 3802
- Gibson, S.; Suflita, J.M.:** Extrapolation of Biodegradation Results to Groundwater Aquifers: Reductive Dehalogenation of Aromatic Compounds. Applied and Environmental Microbiology, 52, 1986; S. 681 - 688
- Giger, W.; Reinhard, M.; Schaffner, C.:** Charakterisierung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Vom Wasser, 1974; S. 343 - 358
- Gilbert, E.:** Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by Example of Substituted Aromatic Substances. Water Research, 21, 1987; S. 1273 - 1278
- Gilbert, E.:** Chemische Vorgänge bei der Ozonanwendung. Wasser & Abwasser, Bd. 2. Die technisch- wissenschaftlichen Vorträge auf dem internationalen Symposium Ozon und Wasser. S. 277 - 293

- Gilbert, E.:** Über den Abbau von organischen Schadstoffen im Wasser durch Ozon. Vom Wasser, Bd. 43, 1974; S. 275 - 290
- Gnirß, R.:** Biologische Behandlung und Ozonierung eines synthetischen Abwassers mit methylierten und chlorierten Phenolen. Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der TU-Berlin, 1990
- Götz, P.:** Einsatz strukturierter Modelle zur Beschreibung dynamischer Zustände mikrobieller Populationen unter Berücksichtigung der biologischen Trägheit. Dissertation am Fachbereich Verfahrenstechnik und Energietechnik der TU Berlin, 1992
- Gottschalk, G.:** Bacterial Metabolism. Second Edition. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985
- Gough, A.J.:** The Use of Ozone to Remove Color from Waste Water. In: Proceedings of the International Symposium on Ozon - Oxidation Methods for Water and Wastewater Treatment, 1993; S. II.2.1 - II.2.14
- Goulding, C.; Gillen, C.L.; Bolton, E.:** Biodegradation of substituted Benzenes. Journal of Applied Biotechnology, 65, 1988; S. 1 - 5
- Grbic-Galic, D.; Vogel, T.M.:** Transformation of Toluene and Benzene by Mixed Methanogenic Cultures. Applied and Environmental Microbiology, 53, 1987; S. 254 - 260
- Große Wasseranalyse - BV:** Gaswerk Charlottenburg. Gutachten des Berliner Instituts für Baustoffprüfungen im Auftrag der GASAG, 1989
- Guerin, W.F.; Jones, G.E.:** Mineralisation of Phenanthrene by a Mycobacterium. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988; S. 937 - 944
- Guerin, W.F.; Jones, G.E.:** Two-Stage Mineralisation of Phenanthrene by Estuarine Enrichment Cultures. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988; S. 929-936
- Guerra-Santos, L.; Käppeli, O.; Fiechter, A.:** *Pseudomonas aeruginosa* Biosurfactant Production in Continuous Culture with Glucose as Carbon Source. Applied and Environmental Microbiology, 48, 1984; S. 301 - 305
- Guirguis, W.A.; Prober, R.; Slough, Jr. J.W.:** Effects of Ozone Pretreatment and Bacterial Growth on Activated Carbon Treatment. In: Activated Carbon Adsorption; Vol. 2 Hg. McGuire, M.J.; Suffet, I.H.; S. 371 - 383
- Gurol, M.D.; Singer, P.C.:** Dynamics of the Ozonation of Phenol II Mathematical Simulation. Water Research, 17, 1983; S. 1173 - 1181
- Gurol, M.D.; Vatistas, R.:** Oxidation of Phenolic Compounds by Ozone and Ozone + UV Radiation: A Comparative Study. Water Research, 21, 1987; S. 895 - 900
- Handbook of Chemistry and Physics.** 50. Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1970
- Hanert, H.H.:** Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe im Grundwasser. Schriften-Reihe Verein WaBoLu 80, 1988; S. 209 - 230
- Harrison, R.M.; Perry, R.; Wellings, R.A.:** Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Raw, Potable and Waste Waters. Water Research, 9, 1975; S. 331 - 346
- Hartmann, L.:** Untersuchungen zum Phenolabbau mit *Trichosporon beigellii*, immobilisiert an Aktivkohle. Dissertation an der TU Berlin, Fachgebiet Lebensmittel- technologie und Bioverfahrenstechnik, 1990
- Heinze, L.:** Biologischer Schadstoffabbau von phenolhaltigen, mit Ozon vorbehandelten Grundwässern. Diplomarbeit am Fachbereich Physikalische und Angewandte Chemie der TU - Berlin, 1990
- Heitkamp, M.A.; Cerniglia, C.E.:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation by a *Mycobacterium sp.* in Microcosms Containig Sediment and Water from a Pristine Ecosystem. Applied and Environmental Microbiology, 55, 1989; S. 1968 - 1973
- Heitkamp, M.A.; Cerniglia, C.E.:** Mineralisation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a Bacterium Isolated from Sediment below an Oil Field. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988; S. 1612 - 1614
- Heitkamp, M.A.; Franklin, W.; Cerniglia, C.E.:** Microbial Metabolism of Polycyclic Hydrocarbons: Isolation and Characterization of a Pyrene-Degrading Bacterium. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988a; S. 2549 - 2555
- Heitkamp, M.A.; Freeman, J.P.; Miller, D.W.; Cerniglia, C.E.:** Pyrene Degrading by a

- Mycobacterium* sp.: Identification of Ring Oxidation and Ring Fission Products. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988b; S. 2556 - 2565
- Herbes, S.E.:** Rate of Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediments in the Vicinity of a Coal-Coking Wastewater Discharge. Applied and Environmental Microbiology, 41, 1981; SX. 20 - 28
- Herbes, S.E.; Schwall, L.R.:** Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pristine and Petroleum-Contaminated Sediments. Applied and Environmental Microbiology, 35, 1978; S. 306 - 316
- Hill, G.A.; Robinson, C.W.:** Substrate Inhibition Kinetics: Phenol Degradation by *Pseudomonas putida*. Biotechnology and Bioengineering, 17, 1975; S. 1599 - 1615
- van der Hoek, J.P.; Urlings, L.G.C.M.; Grobber, C.M.:** Biological Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, and Phenolic Compounds from Heavily Contaminated Ground Water and Soil. Environmental Technology Letters, 10, 1989; S. 185 - 194
- Höke, H.; Hempel, D.C.:** Biologischer Abbau komplexer Gemische stickstoffhaltiger Aromaten in einem Teerraffinerieabwasser. gwf-Wasser-Abwasser, 131, 1990; S. 660 - 664
- Höke, H.:** Zweistufiger biologischer Abbau komplexer Aromatengemische in einem Teerraffinerie - Abwasser. Vortrag: Kolloquium: Biochemie und Mikrobiologie von Kohle und Kohleninhaltsstoffen 9./10. Juli 1987 in Essen
- Hoigné, J.; Bader, H.:** Rate Constancy of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. Water Research, 17, 1983a; S. 173 - 183
- Hoigné, J.; Bader, H.:** Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water II. Water Research, 17, 1983b; S. 185 - 194
- Hopper, D.J.; Kemp, P.D.:** Regulation of Enzymes of the 3,5-Xylenol-Degradative Pathway in *Pseudomonas putida*: Evidence for a Plasmid. Journal of Bacteriology, 142, 1980; S. 21 - 26
- Hopp, J.; Hollender, J.:** Abbau von Chloraromaten mit Mischkulturen. In: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung; Biologischer Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen, Berlin, 1992; S. 111 - 117
- Hostomská, V.; Vanecek, I.:** Ozone for Removal of Di-, Tri- and Tetrachloroethylene from a Contaminated Groundwater. In: Proceedings of the International Symposium on Ozon - Oxidation Methods for Water and Wastewater Treatment, 1993; S. I.3.1 - I.3.10
- Hrudey, S.E.; Knetting, E.; Daignault, S.A.; Fedorak, P.M.:** Anaerobic Biodegradation of Monochlorophenols. Environmental Technology Letters, 8, 1987 Science and Technology Letters; S. 65 - 76
- Hüppe, P.; Höke, H.; Hempel, D.C.:** Biological Treatment of Effluents from Coal Tar Refinery Using Immobilized Biomass. Chemical Engineering & Technology, 13, 1990; S. 73 - 79
- Humphrey, A.E.; Erickson, L.E.:** Kinetic of Growth on Aqueous - Oil and Aqueous - Solid Dispersed Systems. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 4, 1972; S. 125 - 147
- Indirekteinleitungsverordnung:** Verordnung über die Genehmigungspflicht für das Einleiten gefährlicher Stoffe und Stoffgruppen in öffentliche Abwasseranlagen und ihre Überwachung (VGS). Vom 14. März 1989 (GVBI S. 561, geändert durch Verordnung vom 16.02.1991, GVBI S. 74)
- Jacob, J.:** Biologische Aktivierung und Abbau von Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Wasser-Kalender, Jahrbuch für das gesamte Wasserfach. Erich Schmidt Verlag Berlin, 1986; S. 36 - 52
- Jensen, B.K.; Arvin, E.; Gundersen, A.T.:** Biodegradation of Phenolic Compounds and Monoaromatic Hydrocarbons by a Mixed Wastewater Culture under Denitrifying Conditions. Organic Contaminants in Waste Water, Sludge and Sediment: Occurrence, Fate and Disposal. Hrsg. Quaghebeur, D.; et al.; S. 150 - 157
- Jhaveri, V.; Mazzacca, A.J.:** Bio-Reclamation of Groundwater Case History Groundwater Decontamination System Inc. Waldwick NJ. Presented at the 4th National Conference on

Management of Uncontrolled Hazardous Waste Sites 31.10-2.11.1983

**Johnson, M.J.:** Utilisation of Hydrocarbons by Micro-Organisms. Chemistry and Industry, 5, September, 1964; S. 1532 - 1537

**Jones, D.D.; Speake, J.L.; White, J.; Gauthier, J.J.:** Biological Treatment of High-Strength Coke-Plant Wastewater. Proceeding of the 38th International Waste Conference, 1983; S. 561 - 571

**Jones, G.L.; Jansem, F.; McKay, A.J.:** Substrate Inhibition of the Growth of Bacterium NCIB 8250 by Phenol. Journal of General Microbiology, 74, 1973; S. 139 - 148

**Jonge, de R.J.; Breure, A.M.; Andel, van J.G.:** Retention of o-Cresole-Adapted Micro-Organisms in Activated- Sludge Cultures with and without Addition of Powdered Activated Carbon. in: International Symposium ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY 22-25 April 1991 Oostende (Belgien); S. 445 - 448

**Kalischewski, K.; Schügerl, K.:** Bestimmung der Stoffübergangszahl bei der Absorption von Sauerstoff und Kohlendioxid in verschiedenen Kulturmedien. Chemie-Ingenieur-Technik, 49, 1977; S. 659

**Kearney, P.C.; Zeng, Q.; Ruth, J.M.:** A Large Scale UV-Ozonation Degradation Unit Field Trails on Soil Pesticide Waste Disposal. Treatment and Disposal of Pesticide Waste; ACS Symposium Series 259; Hg. Krueger, R.F. u. Seiber, J.N., 1983; S. 195 -209

**Kelley, I.; Freeman, J.P.; Cerniglia, C.E.:** Identification of Metabolites from Degradation of Naphthalene by a Mycobacterium sp.. Biodegradation, 1, 1990; S. 283 - 289

**Keweloh, H.; Backhaus, R.; Weyrauch, G.; et al.:** Physiologische Ursachen der Phenoltoleranz immobilisierter Bakterien. gwg Wasser/Abwasser, 132, 1991; S. 347 - 349

**Khandker, S.A.K.:** Mikrobieller Abbau von aromatischen und chloraromatischen Verbindungen unter aeroben und denitrifizierenden Bedingungen - unter besonderer Berücksichtigung der Benzoesäure als Modells substrat. Dissertation an der TU Berlin im Fachbereich Umwelttechnik, 1992

**Kiyohara, H.; Nagao, K.; Yana, K.:** Rapid Screen for Bacteria Degrading Water. Insoluble, Solid Hydrocarbons on Agar Plates. Applied and Environmental Microbiology, 43, 2, 1982; S. 454 - 457

**Klecka, G.M.; Maier, W.J.:** Kinetics of Microbial Growth on Mixtures of Pentachlorophenol and Chlorinated Aromatic Compounds. Biotechnology and Bioengineering, 31, 1988; S. 328 - 335

**Klecka, G.M.; Maier, W.J.:** Kinetics of Microbial Growth on Pentachlorophenol. Applied and Environmental Microbiology, 49, 1985; S. 46 - 53

**Klein, J.; Brauckhoff, S.; Patalas, N.; et al.:** Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe in Prozeßwässern durch an Aktivkohle immobilisierten Mikroorganismen. gwf wasser/abwasser, 131, 1990; S. 654 - 664

**Kleven, H.B.:** Solubilization of Polycyclic Hydrocarbons. Journal of Physical Chemistry, 54, 1950; S. 283 - 298

**Knackmuss, H.-J.:** Halogenierte und sulfonierte Aromaten - Eine Herausforderung für Aromaten abbauende Bakterien. Forum Mikrobiologie, 6, 1979; S. 311 - 317

**Knoll, G.; Winter, J.:** Anaerobic Degradation of Phenol in Sewage Sludge. Applied Microbiology and Biotechnology, 25, 1987; S. 384 - 391

**Kobayashi, H.; Rittmann, B.E.:** Microbial Removal of Hazardous Organic Compounds. Environmental Science and Technology, 1982; S. 170A - 183A

**Kobyashi, K.; Ikeda, S.; Hirose, Y.; Kizumoto, K.:** Emulsification of Hydrocarbon Fermentation Broth by Surfactants. Agr. Biol. Chem., 31, 1967; S. 1448 - 1452

**Köhler, A.; Bryniok, D.; Eichler, B.; Mackenbrock, K.; et al.:** Use of Surfactants and Aliphatic Hydrocarbons to Accelerate Degradation of Phenanthren. In: Biochemical Engineering - Stuttgart, 1991 Hrsg.: Reuss, M.; Chieml, H.; Gilles, E.-D.; Knackmuss, H.-J.; S. 449 - 451

**Köhler, A.:** Zur Problematik der biologischen Verfügbarkeit von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht am Beispiel des Phenanthrenabbaus. Dissertation an der Universität Stuttgart, Fakultät für Geo- und Biowissenschaften, 1992

- Kohler-Staub, D.; Leisinger, T.:** Dichlormethane Dehalogenase of *Hyphomicrobium* sp. Stain DM2. Journal of Bacteriology, 162, 1985; S. 676 - 681
- Korzhenevich, V.I.; Shub, G.M.:** Microbiological Degradation of Phenol Determined by Extrachromosomal DNA. Translated from Mikrobiologiya, 54, 1985; S. 910 - 913
- Kosaric, N.; Duvnjak, Z.; Cairns, W.L.:** De-Emulsification of Complex Petroleum Emulsions by Use of Microbial Biomass. Environmental Progress, 6, 1987; S. 33 - 38
- Kostenbader, P.D.; Flecksteiner, J.W.:** Biological Oxidation of Coke Plant Weak Ammonia Liquor. Journal WPCF, 41, (2), 1969; S. 199 - 207
- Krasnoschekova, R.; Goubergrits, M.:** The PAH Hydrophobicity and Solubilization in Aqueous Solutions of Ionic Surfactants. PAH: Formation, Metabolism and Measurement; 7 th International Symposium, 1982; S. 721 - 729
- Krijgsheld, K.R.; Gen, A.van den:** Assessment of the Impact of the Emission of Certain Organochlorine Compounds of the Aquatic Environment Part 1: Monochlorophenols and 2,4-Dichlorophenols. Chemosphere, 15, 1986; S. 825 - 857
- Krug, M.; Straube, G.:** Degradation of Phenolic Compounds by the Yeast *Candida tropicalis* HP 15. Journal Basic Microbiology, 26, 1986; S. 271 - 281
- Krumme, M.L.; Boyd, St.A.:** Reductive Dechlorination of Chlorinated Phenols in Anaerobic Upflow Bioreactors. Water Research, 22, 1988; S. 171 - 177
- Kuhn, E.P.; Zeyer, J.; Eicher, P.; Schwarzbach, R.P.:** Anaerobic Degradation of Alkylated Benzenes in Denitrifying Laboratory Aquifer Columns. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988; S. 490 - 496
- Kumaran, P.; Parhad, N.M.:** Isolation and Characterization of a Phenololytic Yeast. Indian Journal for Environment and Health, 26, 1984; S. 112 - 122
- Lee, D.D.; Scott, C.D.; Hancher, C.W.:** Fluidized-Bed Bioreactor for Coal-Conversion Effluents. Journal WPCF, 51, 1979; S. 974 - 984
- Légube, B.; Langlais, B.; Dore, M.:** Reaction of Ozone with Aromatic in Dilute Aqueous Solution: Reactivity and Biodegradability of Oxidation Products. Water Research, 12, 1977; S. 553 - 570
- Leitzke, O.:** Die Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs der chlorierte Kohlenwasserstoffe und der polycyclischen Aromaten in Abwässern. Schrift der Firma WEDECO Umwelttechnologie, 1992
- Libra, J.A.:** Stripping of Organic Compounds in a Aerated Stirred Tank Reactor. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15: Umwelttechnik, Nr. 102, VDI Verlag, Düsseldorf, 1993
- Libra, J.A.:** A Preliminary Report on: Biological Treatment for the Cleanup of Contaminated Sites. A Summary of the Work Done at the TU Berlin. Bericht an die University of L.A. Ca, 1988
- Lingens, F.:** Mikrobieller Abbau aromatischer Verbindungen. Schriften-Reihe Verein WaBoLu 80; S. 39 - 60
- Liu, D.:** Biodegradation of Pentachlorophenol and Its Commercial Formulation. Toxicity Assessment: An International Journal, 4, 1989; S. 115 - 127
- Luthy, R.G.; Tallon, J.T.:** Biological Treatment of a Coal Gasification Process Wastewater. Water Research, 14, 1980; S. 1269 - 1282
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.:** A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 10, 1981; S. 1175 - 1199
- Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Sutherland, R.P.:** Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants. Environmental Science and Technology, 13, 1979; S. 333 - 337
- Mahaffey, W.R.; Gibson, D.T.; Cerniglia, C.E.:** Bacterial Oxidation of Chemical Carcinogens: Formation of Polycyclic Aromatic Acids from Benz[a]anthracene. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988; S. 2415 - 2423
- Maier, W.J.:** Kinetics-Dynamics of Biodegradation of Potential Toxic Organic Chemicals. 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1989; S. 257 - 265
- Martinson, M.M.; Steiert, J.G.; Mohn, W.W.; Crawford, R.L.:** Microbiological Decontamination of

- Pentachlorophenol- Contaminated Natural Waters. In: G. Llewellyn and C. O'Rear (Hrsg.), Biodeterioration 6. Commonwealth Agricultural Bureau, Slough, 1986; S. 529 - 534
- Masunaga, S.; Urushigawa, Y.; Yonezawa, Y.:** Biodegradation Pathway of o-Cresol by Heterogenous Culture Phenol Acclimated Activated Sludge. Water Research, 20, 1986; S. 477 - 484
- Mattei, G.; Rambeloaisoa, E.; Giusti; Rontani; Bertrand:** Fermentation Procedure of a Crude Oil in Continuous Cultures on Seawater. Applied Microbiology and Biotechnology, 23, 1986; S. 302 - 304
- May, W.E.; Wasik, St.P.; Freeman, D.H.:** Determination of the Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by a Coupled Column Liquid Chromatographic Technique. Analytical Chemistry, 50, 1978; S. 175 - 179
- May, W.E.; Wasik, St.P.; Freeman, D.H.:** Determination of the Solubility Behaviour of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. Analytical Chemistry, 50, 1978; S. 997 - 1000
- McElroy, A.; Farrington, J.W.; Teal, J.M.:** Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. In: Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment; Hrsg. Varanasi, U., Boca Raton, 1989; S. 1 - 39
- Meineke, I.; Klamberg, H.:** Zum Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 293, 1978b; S. 205 - 207
- Meineke, I.; Klamberg, H.:** Zum Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Fresenius Zeitschrift Analytische Chemie, 293, 1978a; S. 201 - 204
- Melcer, H.; Nutt, S.; Marvan, I.; Sutton, P.:** Combined treatment of coke plant wastewater and blast furnace blowdown water in a coupled biological fluidized bed system. Journal WPCF, 56, 1984; S. 192 - 198
- Menke, B.; Rehm, H.J.:** Regulation des Abbaus von Chlorphenolen und Phenol. Poster für DECHEMA 30.1 - 1.2.1991
- Miall, L.M.:** Organic Acid Produktion from Hydrocarbons. In: Hydrocarbons in Biotechnology, Hrsg. Harrison, D.E.F. und Higgins, I.J., 1979; S. 11 - 24
- Mikesell, M.D.; Boyd, St.A.:** Complete Reductive Dechlorination and Mineralisation of Pentachlorophenol by Anaerobic Microorganisms. Applied and Environmental Microbiology, 52, 1986; S. 861 - 865
- Miller, G.W.; Rice, R.G.; Robson, C.M.:** Large - Scale Application of Granular Activated Carbon with Ozone Pretreatment. In: Activated Carbon Adsorption. Hrsg.: McGuire, M.J.; Suffet, I.H., Ann Arbor, Vol. 2, 1982; S. 323 - 347
- Mörsen, A.; Rehm, H.-J.:** Degradation of Phenol by a Defined Mixed Culture Immobilized by Adsorption on Activated Carbon and Sintered Glass. Applied Microbiology and Biotechnology, 33, 1990; S. 206 - 212
- Mohammed, A.; Smith, D.W.:** Effects of Ozone on Kraft Process Pulp Mill Effluent. Ozone Science & Engineering, 14, 1992; S. 461 - 485
- Molin, G.; Nilsson, I.:** Degradation of Phenol by *Pseudomonas putida* ATCC11172 in Continuous Culture at Different Ratios of Biofilm Surface to Culture Volume. Applied and Environmental Microbiology, 50, 1985; S. 946 - 950
- Monod, J.:** The Growth of Bacterial Cultures. Annual Review of Microbiology, 3, 1949; S. 371 - 394
- Moos, L.P.; Kirsch, E.J.; Wukasch, R.F.; Grady, C.P.L.Jr:** Pentachlorophenol Biodegradation I. Water Research, 17, 1983; S. 1575 - 1584
- Mudder, T.I.; Whitlock, J.L.:** Biological Treatment of Cyanidation Wastewater. Proceedings of the 38th Industrial Waste Conference May 10-12 1983 Hrsg. Bell, J.M., 1984; S. 279 - 287
- Mueller J.G.; Chapman, P.J.; Blattmann, B.O.; Pritchard, P.H.:** Isolation and Characterization of a Fluoranthene-Utilizing Strain of *Pseudomonas paucimobilis*. Applied and Environmental Microbiology, 56, 1990; S. 1079 - 1086
- Mueller, J.G.; Chapman, P.J.; Pritchard, P.H.:** Action of a Fluoranthene-Utilizing Bacterial

- Community on Polycyclic Aromatic, Hydrocarbon Component of Cresosote. Applied and Environmental Microbiology, 55, 1989; S. 3085 - 3090
- Müller, R.:** Biotechnologische Verfahren zum Abbau unerwünschter Stoffe in Boden, Wasser und Luft.; S. 381 - 392
- Müller, R.:** Mechanismen der enzymatischen Dehalogenierung. In: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung; Biologischer Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen, Berlin, 1992; S. 33 - 42
- Munk, V.; Dostálek, M.; Volfová, O.:** Cultivation of Yeast on Gas Oil. Biotechnology and Bioengineering, 11, 1969; S. 383 - 391
- Nakahara, T.; Erickson, L.E.; Gutierrez, J.R.:** Characteristics of Hydrocarbon Uptake in Cultures with Two Liquid Phases. Biotechnology and Bioengineering, 19, 1977; S. 9 - 25
- Neufeld, R.D.; Valiknac, T.:** Inhibition of Phenol Biodegradation by Thiocyanate. Journal WPCF, 51, 1979; S. 2283 - 2291
- Neujahr, H.Y.; Gaal, A.:** Phenol Hydroxylase from Yeast Purification and Properties of the Enzyme from *Trichosporon Cutaneum*. Eur. J. Biochem., 35, 1975; S. 386 - 400
- O'Reilly, K.T.; Crawford, R.L.:** Degradation of Pentachlorophenol by Polyurethane-Immobilized *Flavobacterium* Cells. Applied and Environmental Microbiology, 55, 1989; S. 2113 - 2118
- Pawlowski, U.; Howell, J.A.:** Mixed Culture Biooxidation of Phenol. Biotechnology and Bioengineering, 15, 1973; S. 889 - 903
- Perry, J.H.; Chilton, C.H.; Kirkpatrick, S.D.:** Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Verlag, 1963
- Perry, J.J.:** Microbial Cooxidation Involving Hydrocarbons. Microbiological Reviews, 43, 1, 1979; S. 59 - 72
- Peyton, G.R.; Huang, F.Y.; Burieson, J.L.; Glaze, W.H.:** Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 1. General Princip's and Oxidation of Tetrachloroethylene. Environmental Science and Technology, 16, 1982; S. 448 - 453
- Pieper, D.H.; Engesser, K.-H; Don, R.H.; Timmis, K.N. et al.:** Modified ortho-Cleavage Pathway in *Alcaligenes eutrophus* JMP 134 for the Degradation of 4-Methylcatechol. FEMS Microbiology Letters, 29, 1985; S. 63 - 67
- Poh, C.L.; Bayly, R.C.:** Evidence for Isofunctional Enzymes Used in m-Cresol and 2,5-Xylenol Degradation via the Gentisate Pathway in *Pseudomonas alcaligenes*. Journal of Bacteriology, 143, 1980; S. 59 - 69
- Poszich-Buschner, C.; Rehse, C.; Webb, L.E.; Soeder, C.J.:** Model Investigations on the Conversion of a Phenole - Degrading Bacterial Mixed Culture with Respect to Bacterial Activity before and after Lyophilization. In: International Symposium ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY 22-25 April 1991 Oostende (Belgien); S. 711 - 714
- Prokop, A.; Ludvik, M.; Erickson, L.E.:** Growth Modells of Cultures with Two Liquid Phases. VIII: Experimental Observations on Droplet Size and Interfacial Area. Biotechnology and Bioengineering, 14, 1972; S. 587 - 608
- Putnaerglis, A.:** Einfluß der Sauerstoffkonzentration und der Stufenzahl auf den aeroben Substratabbau in Belebtschlammreaktorkaskaden. Dissertation am Fachbereich Verfahrenstechnik der TU Berlin, 1986
- Quayle, J.R.:** Historical Perspectives. In: Hydrocarbons in Biotechnology, Hrsg. Harrison, D.E.F. und Higgins, I.J., Canterburg, 1979; S. 1 - 9
- Racine, W.J.:** Environment Protection Gets First Priority at Cherry Point. The Oil And Gas Journal, November 15, 1971; S. 162 - 172
- Rebhun, M.; Galil, N.:** Inhibition by Hazardous Compounds in an Integrated Oil Refinery. Journal WPCF, 60, 1983; S. 1953 - 1959
- Reddy, P.G.; Singh, H.D.; Pathak, S.D.; Bhagat; Baruah:** Isolation and Functional Characterization of Hydrocarbon Emulsifying and Solubilizing Factors Produced by a *Pseudomonas Species*. Biotechnology and Bioengineering, 25, 1983; S. 387-401
- Rehm, H.-J.; Reiff, I.:** Mechanisms and Occurence of Microbial Oxidation of Long-Chain Alkanes.

- In: Reactors and Reactions; Akademie Verlag Berlin, 1981; S. 175 - 215
- Reineke, W.:** Der Abbau von chlorierten Aromaten durch Bakterien: Biochemie, Stammentwicklung und Einsatz zur Boden- und Abwasserbehandlung. forum mikrobiologie, 9, 1989; S. 402 - 411
- Reineke, W.; Jeenes, D.J.; Williams, P.A.; Knackmuss, J.-J.:** TOL Plasmid pWW= in Constructed Halobenzoate-Degradation *Pseudomonas Stains*: Prevention of meta Pathway. Journal of Bacteriology, 150, 1982; S. 195 - 201
- Reineke, W.; Knackmuss, H.-J.:** Microbial Metabolism of Haloaromatics: Isolation and Properties of a Chlorobenzene-Degrading Bacterium. Applied and Environmental Microbiology, 47, 1984; S. 395 - 402
- Rippen, G.:** Handbuch Umweltchemikalien Stoffdaten \* Prüfverfahren \* Vorschriften 3. Auflage. Ecomed Verlag, 1991
- Rittich, S.:** Untersuchungen zum aeroben Abbau phenolischer Verbindungen durch Bakterien unter Berücksichtigung ökologisch und physiologisch relevanter Faktoren. Berichte des Forschungszentrums Jülich; 2656, 1992
- Robertson, J.H.; Cowen, W.F.; Longfield, J.Y.:** Water Pollution Control. Chemical Engineering, 30, 1980; S. 102 - 119
- Rondia, D.:** Sur la volatilité des Hydrocarbures Polycycliques. Int. J. Air. Wat. Poll., 1965; S. 113 - 121
- Roosbany, S.:** Untersuchungen zur biologischen Eliminierung von Mineralölen und Polycyclischen Aromaten aus einem Abwasser der Altlastensanierung. Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der TU - Berlin, 1988
- Rozich, A.F.; Gaudy, A.F.; D'Adamo, P.D.:** Predictive Modell for Treatment of Phenolic Waters by Activated Sludge. Water Research, 17, 1983; S. 1453 - 1466
- Saber, D.L.; Crawford, R.L.:** Isolation and Characterization of *Flavobacterium Strains* that Degrades Pentachlorophenol. Applied and Environmental Microbiology, 50, 1985; S. 1512 - 1518
- Schenk, T.; Müller, r.; Lingens, F.:** Mechanism of Enzymatic Dehalogenation of Pentachlorophenol by *Arthrobacter sp.* Stain ATCC 33790. Journal of Bacteriology, 172, 1990; S. 7272 - 7274
- Schenk, T.; Müller, R. Mörsberger, F.; Otto, M.K.; Lingens, F.:** Enzymatic Dehalogenation of Pentachlorophenol by Extracts from *Arthrobacter sp.* Strain 33790. Journal of Bacteriology, 171, 1989; S. 5487 - 5491
- Schlegel, H. G.:** Allgemeine Mikrobiologie. 6. überarb. Aufl. / unter Mitarb. von Karin Schmidt, Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985
- Schlömann, M.:** Enzyme und Gene des Abbaus mono- und dichlorsubstituierter Brenzkatechine. Woher kommt ein neuer Abbauweg? In: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung; Biologischer Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen, Berlin, 1992; S. 87 - 109
- Schlösinger, F.; Zink, G.:** Methodenentwicklung zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus Öl-in-Wasser-Emulsionen. Diplomarbeit am Institut für Technischen Umweltschutz Fachgebiet Umweltchemie der TU Berlin, 1988; 1988
- Schmidt, E.; Hellwig, M.; Knackmus, H.-J.:** Degradation of Chlorphenols by a Defined Mixed Microbial Community. Applied and Environmental Microbiology, 46, 1983; S. 1038 - 1044
- Schmidt, E.:** Response of a Chlorophenols Degrading Mixed Culture to Changing Loads of Phenol, Chlorophenol and Cresols. Applied Microbiology and Biotechnology, 27, 1987; S. 94 - 99
- Schocken, M.J.; Gibson, D.T.:** Bacterial Oxidation of the Polycyclic Aromatic Hydrocabons Acenaphthene and Acenaphthylene. Applied and Environmental Microbiology, 48, 1984; S. 10 - 16
- Schügerl, K.:** Bioreaktionstechnik. Reaktionstechnik mit Mikroorganismen und Zellen. Bd. 1: Grundlagen, Formalkinetik, Reaktortypen und Prozeßführung. Otto Salle Verlag, Frankfurt, 1985
- Schuler, P.:** Oxi-Fibel Einführung in die Gelöstsauerstoff-Meßtechnik. Firmenschrift der Firma



WTW, Weilheim, 1987

- Seignez, C.; Pulgarin, C.; Peringer, P.:** Electorchemical Pretreatment and Biological Treatment of Wastewater Containing Phenol. in: International Symposium ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY 22-25 April 1991 Oostende (Belgien); S. 613 - 614
- Singer, P.C.; Gurol, M.D.:** Dynamics of the Ozonation of Phenol - I Experimental Observations. Water Research, 17, 1983; S. 1163 - 1171
- Smith, M.R.; Ratledge, C.:** Catabolism of Alkylbenzenes by *Pseudomonas* sp. NCIB 10643. Appl. Microbiol. Biotechnol., 32, 1989; S. 68 - 75
- Sobotka, M.; Prokop, A.; Panos, J.; Linek, V.:** Relationship between Oxygen Demand and Extracellular Fatty Acids of Yeast Growth on n-Alkanes. Biotechnology and Bioengineering, 16, 1974; S. 1135 - 1137
- Sokól, W.:** Dynamics of Continuous Stirred-Tank Biochemical Reactor Utilizing Inhibitory Substrate. Biotechnology and Bioengineering, 31, 1988b; S. 198 - 202
- Sokól, W.:** Uptake Rate of Phenol by *Pseudomonas putida* Grown in Unsteady State. Biotechnology and Bioengineering, 32, 1988a; S. 1097 - 1103
- Sokól, W.:** Oxidation of an Inhibitory Substrate by Washed Cells (Oxidation of Phenol by *Pseudomonas putida*). Biotechnology and Bioengineering, 30, 1987; S. 921 - 927
- Someya, J.; Murakami, T.; Tagaya, N.; Futai, N.; Sonoda, Y.:** Biomass Production from Hydrocarbons I: Basic Conditions of Yeast Cultivation. Journal of Fermentation Technology, 48, 1970; S. 291 - 294
- Sontheimer, H.; Spindler, P.; Rohmann, U.:** Wasserchemie. ZIGW-Verlag, Frankfurt/Main, 1980
- Spain, J.C.; Gibson, D.T.:** Oxidation of Substituted Phenols by *Pseudomonas putida* F1 and *Pseudomonas* sp. Strain JS6. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988; S. 1399 - 1404
- Spain, J.C.; Zylstra, G.J.; Blake, C.K.; Gibson, D.T.:** Monohydroxylation of Phenol and 2,5-Dichlorophenol by Toluene Dioxygenase in *Pseudomonas putida* F1. Applied and Environmental Microbiology, 55, 1989; S. 2648 - 2652
- Staehelin, J.; Hoigné, J.:** Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reaction. Environmental Science and Technology, 19, 1985; S. 1206 - 1213
- Statistische Methoden in der Wasseranalytik.** Begriffe, Strategien, Anwendungen. Hrsg.: Funk, W.; Dammann, V.; Vonderheid, C.; Oehlmann, G. im Auftrag des UBA, VCH-Verlag, Weinheim, 1985
- Steiert, J.G.; Crawford, R.L.:** Catabolism of Pentachlorophenol by a *Flavobacterium* sp. Biochemical and Biophysical Research Communication, 141, 1986; S. 825 - 830
- von Stockar, U.; Birou, B.:** The Heat Generated by Yeast Cultures with a Mixed Metabolism in the Transition between Respiration and Fermentation. Biotechnology and Bioengineering, 34, 1989; S. 86 - 101
- von Stockar, U.; Marison, I.W.:** The Use of Calorimetry in Biotechnology. Advances in Biochemical Engineering Biotechnology, 40, 1989; S. 93 - 136
- Stover, E.L.; Kincannon, D.F.:** Biological Treatability of Specific Organic Compounds Found in Chemical Industry Wastewaters. Journal WPCF, 55, 1983; S. 97 - 109
- Streebin, L.E.; Schornick, H.M.; Wachinski, A.M.:** Ozone Oxidation of Concentrated Cyanide Wastewater from Elektroplanting Operations. Proceedings of the Industrial Waste Conference, 35, 1980; S. 665 - 676
- Strohmeier, A.:** Eliminationsverhalten und Beeinflussung von ausgewählten umweltrelevanten biologisch schwer-abbaubaren Kohlenstoff-verbindungen in verschiedenen Belebtschlammanlagen. Dissertation an der TH Aachen im Institut für Siedlungswasserwirtschaft bei Prof. Dr.-Ing. B. Böhnke, 1985
- Stucki, G.; Alexander, M.:** Role of Dissolution Rate and Solubility in Biodegradation of Aromatic Compounds. Applied and Environmental Microbiology, 53, 1987; S. 292 - 297
- Sutherland, J.B.; Freeman, J.P.; Selby, A.L.; Fu, P.P. et al:** Stereoselective Formation of K-Region Dihydrodiol from Phenanthrene by *Streptomyces flavovirens*. Archive of

- Microbiology, 154, 1990; S. 260 - 266
- Swain, H.; Somerville, H.J.:** Denitrification During Growth of *Pseudomonas aeruginosa* on Octane. Journal of General Microbiology, 107, 1978; S. 103 - 112
- Szetela, R.W.; Winnicki, T.Z.:** A Novel Method for Determining the Parameters of Microbial Kinetics. Biotechnology and Bioengineering, 23, 1981; S. 1485 - 1490
- Tabak, H.H.; Chambers, C.W.; Kabler, P.W.:** Microbial Metabolism of Aromatic Compounds. Journal of Bacteriology, 87, 1964; S. 910 - 919
- Tabak, H.H.; Quave, S.A.; Mashni, C.I.; Barth, E.F.:** Biodegradability Studies with Organic Priority Pollutant Compounds. Chemie-Ingenieur-Technik, 11, 1981; S. 611 - 621
- Taeger, K.; Knackmuss, H.-J.; Schmidt, E.:** Biodegradability of Mixtures of Chloro- and Methylsubstituted Aromatics: Simultaneous Degradation of 3-Chlorobenzonate and 3-Methylbenzonate. Applied Microbiology and Biotechnology, 28, 1988; S. 603 - 608
- Tang, W.-T.; Fan, L.-S.:** Steady State Phenol Degradation in a Draft-Tube, Gas-Liquid-Solid Fluidized-Bed Bioreactor. AIChE Journal, 33, 1987; S. 239 - 249
- Templeton, L.L.; Grady, C.P.Jr.:** Effect of Culture History and the Determination of Biodegradation Kinetics by Batch and Fed-Batch Techniques. Journal WPCF, 60, 1988; S. 651 - 658
- Theilen, U.:** Ergebnisse von Versuchen zur chemischen Oxidation als Grundlage zur Dimensionierung von großtechnischen Anlagen zur Deponiesickerwasserbehandlung. Seminar "Sickerwasserreinigung und Reststoffentsorgung" 24./25.06.1991 in Bielefeld;
- Thiemann, W.:** Bericht über die Tagung "Ozon- und Ultraviolett-Wasserbehandlung". gwf-Wasser-Abwasser, 128, 1987; S. 441 - 443
- Thiem, A.; Zumft, W.:** Bioverfügbarkeit von Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) - solubilisierende Wirkung und biologische Effektivität technischer Tenside. in: 10. DECHEMA-Jahrestag der Biotechnologen 1.-3. Juni 1992 in Karlsruhe; S. 539 - 540
- Thomas, J.M.; Yordy, J.R.; Amador, J.A.; Alexander, M.:** Rate of Dissolution and Biodegradation of Water-Insoluble Organic Compounds. Applied and Environmental Microbiology, 52, 1986; S. 290 - 296
- Toffani, G.; Richard, Y.:** Ozone for the Treatment of Combined Municipal and Industrial Effluents: A Case History. In: Proceedings of the International Symposium on Ozon - Oxidation Methods for Water and Wastewater Treatment, 1993; S. II.3.1 - II.3.9
- Tyagi, R.D.:** Biological Treatment of Petroleum Refinery Wastewaters. In: Biological Degradation of Wastes; Hrsg. Martin, A.M., Elsevier Publisher, 1991; S. 323 - 340
- Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie:** 3. Auflage Band 10. Hrsg. Dr. Wilhelm Foerst, Urban & Schwarzenberg Verlag München, Berlin, 1958
- Untersuchungsbericht** an den Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz über die Analyse der Ölphase in dem Förderbrunnen auf dem Gelände Gradestraße 83-89, Berlin 47. Prüfzeugnisnr. 53867168
- Urlings, L.G.C.M.; Vree, van H.B.R.J.; Galien, van der W.:** The Application of Biotechnology in Soil Remediation. Firmenschrift der Firma TAUW Infra Consult B.V.
- Valo, R.; Apajalahti, J.; Salkinoja-Salonen, M.:** Studies on the Physiology of Microbial Degradation of Pentachlorophenol. Applied Microbiology and Biotechnology, 21, 1985; S. 313 - 319
- Veen, van F.; Urlings, L.G.C.M.; Hoek, van der J.P.:** A Rotations Disc Biological Contactor Used on Pesticide- Contaminated Groundwater Containing Chlorinated Organics. Presented at the Haztech International Conference, September 27-29, 1989, San Francisco U.S.A.
- Velankar, S.K.; Barnett, S.M.; Houston, C.W.; Thompson, A.R.:** Microbial Growth on Hydrocarbons - Some Experimental Results. Biotechnology and Bioengineering, 27, 1975; S. 241 - 251
- Verkooyen, A.H.M.; Rietema, K.:** Growth of Yeast on n-Alkanes. III. Batch Experiments. Biotechnology and Bioengineering, 22, 1980b; S. 645 - 637
- Verkooyen, A.H.M.; Rietema, K.:** Growth of Yeast on n - Alkanes. I. Stochastic Model.

- Biotechnology and Bioengineering, 22, 1980a; S. 571 - 595
- Vogel, T.M.; Grbic-Galic, D.:** Incorporation of Oxygen from Water into Toluene and Benzene during Anaerobic Fermentative Transformation. Applied and Environmental Microbiology, 52, 1986; S. 200 - 202
- Volkering, F.; Breure, A.M.; Sterkenburg, A.; Andel, van J.G:** Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Effect of Substrate Availability on Bacterial Growth Kinetics. in: International Symposium ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY 22-25 April 1991 Oostende (Belgien); S. 683 - 686
- Volkering, F.; Breure, A.M.; Sterkenburg, A.; Andel, van J.G:** Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Effect of Substrate Availability on Bacterial Growth Kinetics. Applied and Environmental Microbiology, 36, 1992; S. 548 - 552
- Wagner, K.; Hempel, D.C.:** Biodegradation by Immobilized Bacteria in an Airlift - Loop Reactor - Influence of Biofilm Diffusion Limitation. Biotechnology and Bioengineering, 31, 1988; S. 559 - 566
- Wagner, R.:** Glossarium 15. Folge. Wasser-Kalender, Jahrbuch für das gesamte Wasserfach 1986; S. 148 - 191
- Wang, N.S.; Stephanopoulos, G.:** Application of Macroscopic Balances to the Identification of Gross Measurement Errors. Biotechnology and Bioengineering, 25, 1983; S. 2177 - 2208
- Wang, Y.-T.; Suidan, M.T.; Pfeffer, J.T. Najm, I.:** Effects of some Alkyl Phenols on Methanogenic Degradation of Phenol. Applied and Environmental Microbiology, 54, 1988; S. 1277 - 1279
- Wang, Y.-T.; Suidan, M.T.; Pfeffer, J.T.; Najam, I.:** The Effect of Concentration of Phenol on the Batch Methanogenesis. Biotechnology and Bioengineering, 33, 1989; S. 1353 - 1357
- Warnecke, H.-J.; Geisendörfer, M.; Hußmann, P. et al.:** Volumenbezogener Stoffübergangskoeffizient beim Strahldüsen-Schlaufenreaktor. Chemie-Ingenieur-Technik, 59, 1987; S. 798 - 800
- Wasserhaushaltsgesetz und Abwasserabgabengesetze mit Materialien 1990/91.** Heider Verlag, Bergisch-Gladbach, 1991
- Watkinson, R.J.:** Interaction of Microorganisms with Hydrocarbons. In: Hydrocarbons in Biotechnology, Hrsg. Harrison, D.E.F. und Higgins, I.J., Hayden & Son, 1979; S. 11 - 24
- Weide, H.; Aurich, H.:** Allgemeine Mikrobiologie. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1979
- Weil, L.; Struff, B.; Quentin, K.-E.:** Reaktionsmechanismen beim Abbau organischer Substanzen im Wasser mit Ozon. Wasser & Abwasser, 1977, Berlin, West> Bd. 2. Die technisch-wissenschaftlichen Vorträge auf dem internationalen Ozon und Wasser; S. 294 - 307
- Weißenfels, W.D.; Beyer, M.; Klein, J.:** Degradation of Phenanthrene, Fluorene and Fluoranthene by Pure Bacterial Cultures. Applied Microbiology and Biotechnology, 32, 1990; S. 479 - 484
- Wellens, H.:** Zur biologischen Abbaubarkeit mono- und disubstituierter Benzolderivate. Zeitschrift zur Wasser-Abwasser-Forschung, 23, 1990; S. 85 - 98
- Westmaier, F.; Rehm, H.J.:** Degradation of 4-Chlorophenol in Municipal Wastewater by Adsorptive Immobilized *Alcaligenes sp.* A 7-2. S. Applied Microbiology and Biotechnology, 26, 1987; S. 78 - 83
- Wisecarver, K.D.; Fan, L.-S.:** Biological Phenol Degradation in a Gas-Liquid-Solid Fluidized Bed Reaktor. Biotechnology and Bioengineering, 33, 1989; S. 1029 - 1038
- Woltmann, M.:** Die Sanierung des Pintsch-Geländes in Berlin Britz. FGU Tagungsberichte "Sanierung kontaminierter Standort", 23.-24.09.1985 in Wiesbaden
- Worden, R.M.; Donaldson, T.L.:** Dynamics of a Biological Fixed Film for Phenol Degradation in a Fluidized-Bed Bioreaktor. Biotechnology and Bioengineering, 30, 1987; S. 398 - 412
- Yang, R.D.; Humphrey, A.E.:** Dynamic and Stadi Studies of Phenol Biodegradation in Pure and Mixed Cultures. Biotechnology and Bioengineering, 27, 1975; S. 1211 - 1235
- Ying, W.-C.; Bonk, R.R.; Sojka, S.A.:** Treatment of a Landfill Leachate in Powdered Activated Carbon Enhanced Sequencing Batch Bioreaktor. Environmental Progress, 6, 1987; S. 1 - 8
- Yonsel, S.:** Entwicklung und Erprobung eines Turm-Bioreaktors im Pilotmaßstab. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 266, VDI Verlag, Düsseldorf, 1991

- Yoshida, F.; Yamane, T.:** Continuous Hydrocarbon Fermentation with Colloidal Emulsion Feed. A Kinetic Modell for Two-Liquid Phase Cultures. *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 1974; S. 635 - 657
- Zajic, J.E.; Supplisson, B.:** Emulsification and Degradation of "Bunker C" Fuel Oil by Microorganisms. *Biotechnology and Bioengineering*, 14, 1972; S. 331 - 343
- Zeyer, J.; Kuhn, E.P.; Schwarzenbach, R.P.:** Rapid Microbial Mineralisation of Toluene and 1,3-Dimethylbenzene in the Absence of Molecular Oxygen. *Applied and Environmental Microbiology*, 52, 1986; S. 944 - 947
- Zlokarnik, M.:** Verfahrenstechnische Grundlagen der Reaktorgestaltung. *Acta Biotechnologica*, 1, 1981; S. 311 - 325
- Zylstra, G.J.; McCombie, W.R.; Gibson, D.T.; Finette, B.A.:** Toluene Degradation by *Pseudomonas putida* F1: Genetic Organisation of the Tod Operon. *Applied and Environmental Microbiology*, 54, 1988; S. 1498 - 1503

**Tab. A1:** Grenzwerte in der Verordnung über die Genehmigung für das Einleiten gefährlicher Stoffe und Stoffgruppen in öffentliche Abwasseranlagen und ihre Überwachung (Berliner Indirekteinleiterverordnung)

Stoff	Schwellenwert		Richtwert	Untersuchungsmethode
	Konz.	Fracht	Konz.	
	mg/l	g/h	mg/l	
				DIN
Arsen gesamt	0,05	1	0,1	38 405-D 18
Blei gesamt	0,2	8	2	38 406-E 6-3
Cadmium gesamt	0,02	0,4	0,2	38 406-E 19-3
Chrom gesamt	0,02	0,4	0,2	38 406-E 22
Kupfer gesamt	0,3	12	1	38 406-E 22
Nickel gesamt	0,2	6	2	38 406-E 22
Quecksilber gesamt	0,005	0,1	0,05	38 406-E 12-3
Silber gesamt	0,2	6	2	38 406-E 22
Zink gesamt	0,5	20	5	38 406-E 22
AOX, gestrippte Probe	0,5	10	1	38 409-H 14
1,1,1, Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und Trichlormethan	0,2	4	0,5	Gaschromato- graphie

**Tab. A2:** Alkanabbauende Mikroorganismen

Gattung	Art	Autor(inn)en	Jahr
<i>Pseudomonas</i>		Cameotra et al.	1983
		Berwick	1984
		Brinkmann und Kühn	1968
		Reddy et al.	1983
		Swain und Sommerville	1978
		Schlegel	1985
<i>Pseudomonas</i>	<i>aeruginosa</i>	Velankar et al.	1975
		Guerra-Santos et al.	1984
<i>Achromobacter</i>		Brinkmann und Kühn	1968
<i>Brevibacterium</i>		Brinkmann und Kühn	1968
		Humphrey und Erickson	1972
<i>Corynebacterium</i>		Schlegel	1985
		Miall	1979
<i>Corynebacterium</i>	<i>hydrocarboclastus</i>	Kobyashi et al.	1967
<i>Chromobacterium</i>		Brinkmann und Kühn	1968
<i>Mycobacterium</i>		Kosaric et al.	1987
		Brinkmann und Kühn	1968
<i>Bacillus</i>		Berwick	1984
<i>Endomycopsis</i>	<i>lipolytica</i>	Cameotra et al.	1983
<i>Candida</i>	<i>lipolytica</i>	Prokop et al.	1972
		Munk et al.	1969
		Sobotka et al.	1974
		Nakahara et al.	1977
		Schlegel	1985
<i>Candida</i>	<i>tropicalis</i>	Yoshida und Yamane	1974
		Kohler-Staub und Leisinger	1985
		Blanch und Fietcher	1974
		Schlegel	1985
<i>Candida</i>	<i>intermedia</i>	Johnson	1964
<i>Pichia</i>		Humphrey und Erickson	1972
<i>Botrytis</i>	<i>cinerea</i>	Quayle	1979

**Tab. A3:** Geschwindigkeit des Alkanabbaus

Autor(in)	Jahr	Reaktor	Basis	Temp.	$r_{Smax}$	Verbindung
				°C	mg/lh	
Mattei et al.	86	Belebt-schlamm-verfahren		28	1060	Rohöl
Cameotra et al.	83	Batch	GC	35	40	n-C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>
Reddy et al.	83	Batch	GC	34	170	Pristan
Swain et al.	78	Chemostat	GC	30	28	n-C <sub>8</sub>
Verlankar et al.	75	Batch		30	0,32 <sup>1</sup>	n-C <sub>7</sub>
Humphrey und Erickson	72	Batch	O <sub>2</sub>		740 <sup>2</sup>	n-C <sub>12</sub>
Brinkmann und Kühn	68	Scheiben-tauchkörper-reaktor	IR	20	234 <sup>3</sup> 5,6 <sup>4</sup>	handelsübliche Mineralölprodukte
Cameotra et al.	83	Batch	GC	29	71	n-C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>
Nakahara et al.	77	Batch	GC	30	425	n-C <sub>16</sub>
Yoshida und Yamane	74	Chemostat	GC	30	0,33 <sup>1</sup>	n-C <sub>16</sub>
Sobotka et al.	74	Batch	GC		3425 <sup>5</sup>	n-C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>
Blanch und Einsel	73	Batch/ Konti	GC	30 <sup>6</sup>	1100 1200	n-C <sub>16</sub>
Prokop et al.	72	Batch			1090 <sup>2</sup>	n-C <sub>16</sub>
Humphrey und Erickson	72	Batch	O <sub>2</sub>		590 <sup>2</sup>	n-C <sub>12</sub>
Someya et al.	70	Batch	GC	30	419	n-C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub>
Munk et al.	69	Chemostat	IR		2065	Gasöl
Johnson	64	Batch	GC	30	3450 <sup>7</sup>	n-C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub>

<sup>1</sup>  $\mu_{max}$  in h<sup>-1</sup>

<sup>2</sup>  $r_{Bmax}$  in mg(lh)<sup>-1</sup>

<sup>3</sup> Normalbenzin

<sup>4</sup> mittleres Maschinenöl

<sup>5</sup>  $\mu_{max} c_B / Y_{B/S}$  in mg(lh)<sup>-1</sup>

<sup>6</sup> geschätzt

<sup>7</sup>  $r_{O_2} / Y_{O_2/S}$  in mg(lh)<sup>-1</sup>

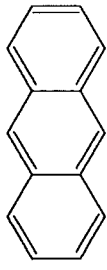
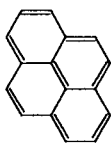
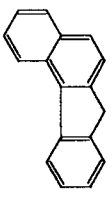
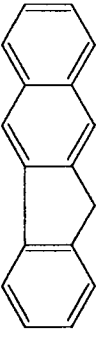
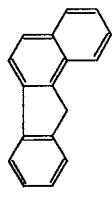
**Tab. A4:** Bekannte Ergebnisse zur Kinetik der BTX-Aromatenabbaus

Quelle	Mikroorganismen	Verfahren	Substrat	Leistungsmerkmale	Bemerkungen
Goulding et al., 1988	definierte Mischkultur	Batchbetrieb	Toluol	$r_{Smax} = 2,7 \text{ mg(lh)}^{-1}$	Strippverluste berücksichtigt
Stover und Kincannon, 1983	Belebtschlamm	Belebtschlammverfahren	Benzol 150 mg/l	$r_{Smax} = 20 \text{ mg(lh)}^{-1}$ $t_v = 8 \text{ h}$ ; $t_{VB} 2 \text{ bis } 6 \text{ d}$ $\mu_{max} = 0,025 \text{ h}^{-1}$ , $k_d = 0,0005 \text{ h}^{-1}$ , $K_S = 2 \text{ mg/l}$ , $Y_{B/S}^o = 1,14 \text{ g TS/g S}$	weitgehender biologischer Abbau
Blackburn und Troxler, 1989	Belebtschlamm	Belebtschlammverfahren	Toluol	$r_{Smax} = 8,5 \text{ mg(lh)}^{-1}$	11 % Strippverluste
de Bruin et al., 1990	Belebtschlamm	aufwärts durchströmter Festbettreaktor	Toluol, Xylol	$r_{Smax} = 30 \text{ mg(lh)}^{-1}$	
Gaier, 1990	Belebtschlamm	Membranreaktor	Toluol 110 mg/l	$r_{O2max}/c_B = 0,084 \text{ g O}_2/\text{g TS h}$ 9 % C → Metabolite $\mu_{max} = 0,02 \text{ h}^{-1}$ , $K_S = 0,61 \text{ mg/l}$ , $K_{O2} = 0,042 \text{ mg/l}$ , $Y_{B/S} = 0,55 \text{ g TS/g S}$	blasenfreie Belüftung; $Y_{B/S}$ und $Y_{O2/S}$ aus Elementarbilanz; $\mu_{max} = r_{O2max}/c_B * Y_{B/S}/Y_{O2/S}$


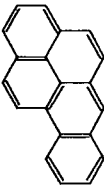
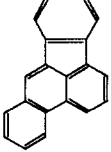
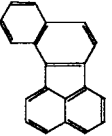
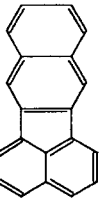
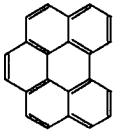


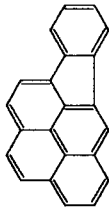
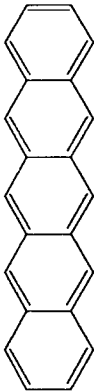
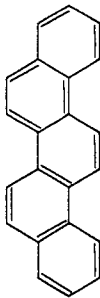
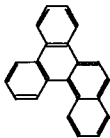
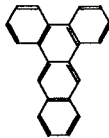
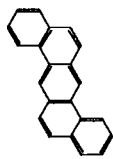
**Tab. A5:** Chemische, physikalische und biologische Stoffdaten der PAK

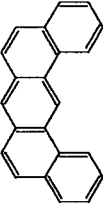

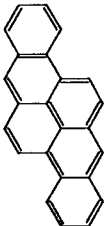
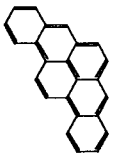
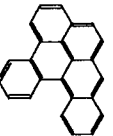
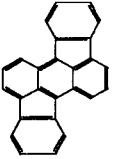
Strukturformel	Name	Molgewicht (g/mol)	Löslichkeit (mg/l)	Toxizität; Liste
Blatt Nr. 1 von 7	Trivialname	Siedtemperatur (°C)	Henrykoeffizient (-)	Kanzerogenität
	Summenformel; Abk.	Dampfdruck (Pa)	Verteilungskoeff. lg P <sub>ow</sub>	Mutagenität
	Naphthalin	128,19	29,5 <sup>/2</sup> ; 30 <sup>/3</sup> ; 31,7 <sup>/69/11/14</sup> ; 12,5 <sup>/12</sup>	1,0 <sup>/5a</sup> ; EPA, HL, DA
		218,05 <sup>/1</sup>	0,017 <sup>/3</sup> ; 0,023 <sup>/5</sup> ; 0,0176 <sup>/15</sup>	<sup>/5/13</sup>
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ; Nap	11,2 <sup>/5</sup> ; 6,6 <sup>/16</sup>	3,37 <sup>/5</sup> ; 3,35 <sup>/14</sup>	<sup>/5/13</sup>
	Acenaphthylen	152,20		EPA, DA
		265..75 <sup>/1</sup>		
	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ; Acy			
	Acenaphthen	154,21	3,88 <sup>/3</sup> ; 3,93 <sup>/9/14</sup>	EPA, DA
		277,9 <sup>/1</sup>	0,01 <sup>/3/17</sup> ; 0,006 <sup>/15</sup>	<sup>/13</sup>
	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ; Ace	0,18 <sup>/16</sup>		<sup>/13</sup>
	Fluoren	166,22	1,9 <sup>/3</sup> ; 1,69 <sup>/6</sup> ; 1,98 <sup>/9/11/14</sup>	EPA, DA
		294 <sup>/1</sup>	0,005 <sup>/3</sup> ; 0,0034 <sup>/17</sup>	<sup>/13/14</sup>
	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ; Flu		4,19 <sup>/14</sup>	<sup>/13</sup>
	Phenanthren	178,24	1,6 <sup>/2/12</sup> ; 1,18 <sup>/3</sup> ; 1,65 <sup>/4</sup> ; 1,1 <sup>/5</sup> ; 1 <sup>/6</sup> ; 1,29 <sup>/9/11/14</sup>	1,1 <sup>/5b</sup> ; EPA, HL, DA
		332 <sup>/1</sup> ; 336 <sup>/7</sup>	0,006 <sup>/3</sup> ; 0,00224 <sup>/5</sup> ; 0,0016 <sup>/15/17</sup>	<sup>/5/14</sup> ; <sup>/13</sup>
	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ; PhA	22 10 <sup>-3 /5</sup>	4,43 <sup>/5</sup> ; 4,63 <sup>/14</sup>	<sup>/5/13</sup>

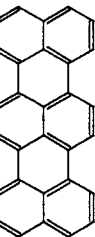
Strukturformel  Blatt Nr. 2 von 7	Name	Molgewicht (g/mol)	Löslichkeit (mg/l)	Toxizität; Liste
	Trivialname	Siedtemperatur (°C)	Henrykoeffizient (-)	Kanzerogenität
	Summenformel; Abk.	Dampfdruck (Pa)	Verteilungskoeff. lg P <sub>ow</sub>	Mutagenität
	Anthracen	178,24	0,067 <sup>12</sup> ; 0,075 <sup>13</sup> ; 0,048 <sup>15</sup> ; 0,045 <sup>16</sup> ; 0,073 <sup>9/11/14</sup>	EPA, HL, DA
		342 <sup>1</sup>	0,067 <sup>3</sup> ; 0,0015 <sup>5</sup> ; 0,0024 <sup>17</sup>	- <sup>13/14</sup>
	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ; Ant	1 10 <sup>-3 15</sup>	4,45 <sup>5</sup> ; 4,63 <sup>14</sup>	- <sup>13</sup>
	Fluoranthen	202,26	0,206 <sup>6</sup> ; 0,26 <sup>9/11</sup>	320 <sup>5c</sup> ; EPA, HL, TWV, DA
		384 <sup>5</sup> ; 383 <sup>6/7</sup>	0,48 10 <sup>-3 15</sup> ; 0,00887 <sup>17</sup>	- <sup>5/12/14</sup> ; ± <sup>13</sup>
	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ; FIA	1,3 10 <sup>-3 15</sup>	4,97 <sup>5</sup>	- <sup>5</sup> ; ± <sup>13</sup>
	Pyren	202,26	0,095 <sup>2</sup> ; 0,132 <sup>6</sup> ; 0,135 <sup>9/11/14</sup> ; 0,175 <sup>12</sup>	1,3 <sup>5c</sup> ; EPA, DA
		387 <sup>5</sup> ; 393 <sup>6/7</sup>	3,7 10 <sup>-4 15</sup> ; 5 10 <sup>-4 17</sup>	- <sup>5/12/14</sup> ; ± <sup>13</sup>
	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ; Pyr	0,79 10 <sup>-3 15</sup>	5,13 <sup>5</sup> ; 5,22 <sup>14</sup>	- <sup>5</sup> ; ± <sup>13</sup>
	1,2-Benzfluoren	216,28	0,045 <sup>14</sup>	- <sup>14</sup>
	Benz(a)fluoren			
	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ; B(a)flu			
	2,3-Benzfluoren	216,28	0,002 <sup>14</sup>	
	Benz(b)fluoren			- <sup>14</sup>
	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ; B(b)flu			
	3,4-Benzfluoren	216,28		
	Benz(c)fluoren			- <sup>14</sup>
	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ; B(c)flu			

Strukturformel Blatt Nr. 3 von 7	Name	Molgewicht (g/mol)	Löslichkeit (mg/l)	Toxizität, Liste	
	Trivialname	Siedtemperatur (°C)	Henrykoeffizient (-)	Kanzergenität	
	Summenformel; Abk.	Dampfdruck (Pa)	Verteilungskoeff. lg P <sub>ow</sub>	Mutagenität	
	Chrysen	228,3	0,002 <sup>69/11</sup> ; 0,006 <sup>12</sup>	EPA, DA	
		448 <sup>1</sup>		+ <sup>12/13</sup> ; ± <sup>14</sup>	
	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ; Chr			+ <sup>13</sup>	
	Triphenylen	228,3	0,0365 <sup>2</sup> ; 0,043 <sup>9/11/14</sup>		
		425 <sup>1</sup>			
	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ; Tph				
	Naphthalen	228,3	0,6 10 <sup>-3</sup> <sup>8</sup> ; 0,57 10 <sup>-3</sup> <sup>9</sup> ; 1,5 10 <sup>-3</sup> <sup>12</sup>		
	Tetracen	437 <sup>7</sup>			
	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ; Tet		5,91 <sup>14</sup>		
	1,2-Benzanthracen	228,3	0,89 10 <sup>-3</sup> <sup>2</sup> ; 0,0094 <sup>6</sup> ; 0,014 <sup>9/11/14</sup> ; 0,01 <sup>12</sup>	EPA, HL	
	Benz(a)anthracen	437,5 <sup>5</sup>	0,23 10 <sup>-3</sup> <sup>5</sup>	- <sup>5</sup> ; + <sup>12/13/14</sup>	
	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ; B(a)ant	25 10 <sup>-6</sup> <sup>5</sup>	5,74 <sup>5</sup>	- <sup>5</sup> ; + <sup>13</sup>	
	3,4-Benzphenanthren	228,3			
	Benz(c)phenanthren			+ <sup>14</sup>	
	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ; B(c)phe				
	Perylen	252,32	0,5 10 <sup>-3</sup> <sup>2</sup> ; 0,4 10 <sup>-3</sup> <sup>9/11/14</sup>		
		350-400 <sup>1</sup>	0,0025 <sup>5</sup>	- <sup>5/12/14</sup> ; ± <sup>13</sup>	
	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; Per	10 <sup>-5</sup> <sup>5</sup>	5,67 <sup>5</sup>	+ <sup>5/13</sup>	

Strukturformel  Blatt Nr. 4 von 7	Name	Molgewicht (g/mol)	Löslichkeit (mg/l)	Toxizität; Liste
	Trivialname	Siedtemperatur (°C)	Henrykoeffizient (-)	Kanzerogenität
	Summenformel; Abk.	Dampfdruck (Pa)	Verteilungskoeff. lg P <sub>OW</sub>	Mutagenität
	4,5-Benzpyren	252,32	0,98 10 <sup>-3 /2</sup> ; 3,8 10 <sup>-3 /11</sup> ; 5,5 10 <sup>-3 /14</sup>	
	Benz(e)pyren	492 <sup>7</sup>		+ <sup>/12</sup> , - <sup>/14</sup>
	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; B(e)pyr			
	1,2-Benzpyren	252,32	0,11 10 <sup>-3 /2</sup> ; 4,5 10 <sup>-3 /5</sup> ; 3,8 10 <sup>-3 /9/14</sup> ; 0,5 10 <sup>-3 /11</sup>	0,005 <sup>/5/a</sup> ; EPA, TWV, HL
	Benz(a)pyren	310 <sup>1</sup> ; 496 <sup>/5</sup> ; 495 <sup>7</sup>	<0,1 10 <sup>-3 /5</sup> ; 1,7 10 <sup>-8 /17</sup>	+ <sup>/5/12/13/14</sup>
	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; B(a)pyr	0,7 10 <sup>-6 /5</sup>	6,15 <sup>/5</sup>	+ <sup>/5/13</sup>
	2,3-Benzfluoranthen	254,23		EPA, TWV
	Benz(b)fluoranthen			+ <sup>/12/14</sup>
	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ; B(b)flA			
	7,8-Benzfluoranthen	254,23		
	Benz(j)fluoranthen			+ <sup>/12/14</sup>
	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ; B(j)flA			
	8,9-Benzfluoranthen	254,23		TWV, EPA
	Benz(k)fluoranthen			- <sup>/12/14</sup>
	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ; B(k)flA			
	1,12-Benzperylen	276,12	0,26 10 <sup>-3 /14</sup>	EPA, TWV, HL
	Benz(ghi)perylen	503 <sup>7</sup>		- <sup>/12</sup>
	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> ; B(ghi)per			

Strukturformel	Name	Molgewicht (g/mol)	Löslichkeit (mg/l)	Toxizität; Liste
Blatt Nr. 5 von 7 	Trivialname	Siedtemperatur (°C)	Henrykoeffizient (-)	Kanzerogenität
	Summenformel; Abk.	Dampfdruck (Pa)	Verteilungskoeff. lg P <sub>ow</sub>	Mutagenität
	3,4-1,2,3-Indenopyren	276,12		EPA, TWV, HL
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren			+ <sup>/12/13/14</sup>
	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> ; I(123)pyr			+ <sup>/13</sup>
	Pentacen	278,36		
	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ; Pen			
	Picen	278,36	2,5 10 <sup>-3</sup> /10	
	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ; Pic			
	11,12-Benzchrysen	278,36		
	1,2-Benzchrysen			
	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ; Bchr			
	1,2,3,4-Dibenzanthracen	278,36		
	Dibenz(a,c)anthracen			+ <sup>/14</sup>
	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ; DB(ac)ant			
	1,2,5,6-Dibenzanthracen	278,36	0,031 <sup>/2</sup> ; 0,005 <sup>/10</sup> ; 0,0025 <sup>/14</sup>	EPA
	Dibenz(a,h)anthracen			+ <sup>/13/14</sup>
	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ; DB(ab)ant		6,64 <sup>/14</sup>	+ <sup>/13</sup>

Strukturformel Blatt Nr. 6 von 7	Name	Molgewicht (g/mol)	Löslichkeit (mg/l)	Toxizität; Liste	
	Trivialname	Siedtemperatur (°C)	Henrykoeffizient (-)	Kancerogenität	
	Summenformel; Abk.	Dampfdruck (Pa)	Verteilungskoeff. lg P <sub>OW</sub>	Mutagenität	
	1,2,7,8-Dibenzanthracen	278,36	8,6 10 <sup>-3</sup> <sup>/2</sup> ; 0,011 <sup>/10</sup>		
	Dibenz(a,i)anthracen				
	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ; DB(ai)ant				
	Coronen	300,36	0,14 10 <sup>-3</sup> <sup>/9/14</sup> ; 0,1 10 <sup>-3</sup> <sup>/11</sup>		
	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> ; Cor	525 <sup>/7</sup>		± <sup>/13</sup> , - <sup>/14</sup>	
				+ <sup>/13</sup> , - <sup>/14</sup>	
	1,2,6,7-Dibenzpyren	302,33			
	Dibenz(a,h)pyren			+ <sup>/14</sup>	
	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> ; DB(ab)pyr				
	1,2,7,8-Dibenzpyren	302,33			
	Dibenz(a,i)pyren			+ <sup>/14</sup>	
	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> ; DB(ai)pyr				
	1,2,9,10-Dibenzpyren	302,33			
	Dibenz(a,l)pyren			± <sup>/14</sup>	
	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>				
	Rubicen	326,40			
	C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> ; Rub				

Strukturformel  Blatt Nr. 7 von 7	Name		Molgewicht (g/mol)	Löslichkeit (mg/l)	Toxizität; Liste
	Trivialname		Siedtemperatur (°C)	Henrykoeffizient (-)	Kanzerogenität
	Summenformel; Abk.		Dampfdruck (Pa)	Verteilungskoeff. lg P <sub>ow</sub>	Mutagenität
			Rhodacen	376,46	
	C <sub>30</sub> H <sub>16</sub> ; Rho				

/1: Dáns Lax, 1984	/10: Davis et al., 1942	EPA	EPA-Liste
/2: Krasnoschekova und Goubergis, 1982	/11: Jacob, 1986	TWV	Trinkwasserverordnung
/3: Patterson, 1985	/12: Harrison et al., 1975	HL	Holland-Liste
/4: Stucki und Alexander, 1987	/13: Cerniglia und Heitkamp, 1989	DA	diese Arbeit
/5: Rippen, 1991	/14: Dzombak und Luthy, 1984	BL	entspr. TWV
/6: May et al., 1978	/15: Mackey et al., 1979	/a:	<i>Daphnia pulex</i> , 96 h, LC <sub>50</sub> in mg/l
/7: Rondia, 1965	/16: Handbook of Chemistry and Physics, 1969	/b:	<i>Daphnia magna</i> , 48 h, EC <sub>50</sub> in mg/l
/8: Wagner, 1986	/17: Mackay und Shiu, 1981	/c:	<i>Daphnia magna</i> , 48 h, LC <sub>50</sub> in mg/l
/9: Mackay und Shiu, 1977		Abk.:	- nicht festgestellt + festgestellt ± nicht eindeutig

**Tab. A6:** Bekannte kinetische Koeffizienten des PAK-Abbaus

Quelle	Organismus	Verbindung	$\mu_{\max}/r_{\max}^1/k$	$Y_{B/S}$	T	Bemerkungen
Seite 1 von 2			$h^{-1}$ bzw. mg/lh	gTS/gS	°C	
Herbes und Schwall, 1978	kontaminiertes Sediment	Naphthalin	0,14 <sup>k</sup>		25	
		Anthracen	2,5 10 <sup>-3/k</sup>			
		Benz(a)anthracen	10 <sup>-4/k</sup>			
Herbes, 1981	kontaminiertes Sediment	Naphthalin	0,078 <sup>k</sup>		25	
		Anthracen	0,016 <sup>k</sup>			
		Benz(a)anthracen	3,3 10 <sup>-3/k</sup>			
		Benz(a)pyren	3,4 10 <sup>-4/k</sup>			
Barnsley, 1975	verschiedene	Fluoranthren	8,9 10 <sup>-4/<math>\mu</math></sup>		25	MS-Medium mit 1 g/l Succinat
	<i>Pseudomonas spp.</i>	Benz(a)pyren	4,5 10 <sup>-4/<math>\mu</math></sup>			
Guerin und Jones, 1988b	<i>Mycobacterium sp.</i>	Phenanthren	0,46 $r_{\max}$	0,56	18	Tween 60
			0,54 $r_{\max}$			
Stucki und Alexander, 1987	<i>Flavobacterium sp.</i>	Phenanthren	0,19 <sup>v</sup>	0,275	29	
	<i>Beijerinckia sp.</i>		0,23 <sup>v</sup>	0,296		
	<i>Flavobacterium sp.</i>	Biphenyl	0,04 <sup>v</sup>	0,192		
	<i>Moraxella sp.</i>		0,14 <sup>v</sup>	0,367		
	<i>Pseudomonas sp.</i>		0,27 <sup>v</sup>	0,375		
Mueller et al., 1990	<i>Pseudomonas paucimobilis</i>	Fluoranthren	0,06 <sup>u</sup>		30	mit Tween 80
			0,03 <sup>u</sup>			ohne Tween 80



Quelle	Organismus	Verbindung	$\mu_{\max}/V_{\max}/k$ $r_{S\max}/r_{\max}^1$	$Y_{B/S}$	T	Bemerkungen
Seite 2 von 2			$h^{-1}$ bzw. $mg/lh$	$gTS/gS$	$^{\circ}C$	
Weißenfeld et al., 1990	<i>Pseudomonas pucimobilis</i>	Phenanthren	0,058 $\mu$	0,45	35	PAK als einzige C-Quelle; kein Emulgator
	<i>Pseudomonas vesicularis</i>	Fluoren	0,043 $\mu$	0,45		
	<i>Alcaligenes denitrificans</i>	Fluoranthren	0,02 $\mu$	0,44		
Breure et al., 1990	<i>Pseudomonas sp.</i>	Naphthalin	0,3 $\mu$	0,08 : Batchversuch 0,04 : Chemostatversuch	30	PAK als einzige C-Quelle
Breure et al., 1991		Anthracen	0,0003 $\mu$			
		Phenanthren				
Köhler, 1992	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Phenanthren	0,08 $\mu$	0,69-0,73	30	mit HMN als inerte organische Phase

1  $\mu_{\max}$  als maximale Mikroorganismenwachstumsrate  
 $V_{\max}$  als maximale Mikroorganismenwachstumsrate  
 $k$  als Transformationsrate ( $r_s = kc_s$ )  
 $r_{S\max}$  als maximale Substratabbaugeschwindigkeit  
 $r_{\max}$  als maximale Mikroorganismenwachstumsgeschwindigkeit  
in  $h^{-1}$ ,  
in  $h^{-1}$ ,  
in  $h^{-1}$ ,  
in  $mg(lh)^{-1}$  und  
in  $mg(lh)^{-1}$ .

**Tab. A7:** Physiko-chemische Stoffdaten methylierter und chlorierter Phenole

Name	Abk.	M	L	H	p	log P <sub>o/w</sub>	pK <sub>s</sub>	W G K	C M T
		g/mol	g/l	-	Pa				
Phenol	Ph	94,1	92	22 10 <sup>-6</sup>	45	1,48	9,90		-
o-Cresol	2C	108,1	24,5	50 10 <sup>-6*</sup>	35	1,95	10,29	2	-
m-Cresol	3C	108,1	23,0	11 10 <sup>-6</sup>	5,9	1,98	10,09	2	-
p-Cresol	4C	108,1	19,4	32 10 <sup>-6*</sup>	5,3	1,93	10,26	2	-
2,5-Dimethyl- phenol	2,5DMP	122,2		71 10 <sup>-6 /2</sup>					
2,6-Dimethyl- phenol	2,6DMP	122,2		270 10 <sup>-6 /2</sup>					
2-Chlorphenol	2CP	128,6	29,0	0,43 10 <sup>-3</sup>	230	2,16	8,43	2	-
3-Chlorphenol	3CP	128,6	26,0	61 10 <sup>-6</sup>	30	2,49	8,92	2	-
4-Chlorphenol	4CP	128,6	27,0	25 10 <sup>-6</sup>	13	2,42	9,29	2	-
2,3-Dichlor- phenol	2,3DCP	163,0					7,44 <sup>/3</sup>		
2,4-Dichlor- phenol	2,4DCP	163,0	4,4	0,13 10 <sup>-3</sup>	8,8	3,11	7,77		-
2,4,5-Trichlor- phenol	2,4,5- TCP	197,5	1,2*	280 10 <sup>-6*</sup>	<1	3,90	6,91		+
2,4,6-Trichlor- phenol	2,4,6- TCP	197,5	0,42	250 10 <sup>-6*</sup>	0,73	3,70	6,13		+
2,3,4,6-Tetra- chlorphenol	2,3,4,6- TeCP	231,9				5,3 <sup>/4</sup>	5,38 <sup>/5</sup>		
Pentachlorphe- nol	PCP	266,3	0,019	29 10 <sup>-6</sup>	0,01	5,25	4,80	3	+

ohne Kennzeichnung: **Rippen, 1985**

/2: **Heinze, 1990**

/3: **Handbook of Chemistry and Physics, 1969**

/4: **Dott, 1992**

/5: **Ullmann Encyclopädie der techni-  
schen Chemie Bd. 5, 1954**

**Abk.:**

**WGK**

Wassergefährdungsklasse

C canzerogen

M mutagen

T teratogen

**Tab A8:** Bekannte kinetische Koeffizienten beim Abbau von Phenol, methylierter- und chlorierter Phenole

Literatur	Substrat	Biomasse	Reaktor	Betrieb	$\mu_{\text{max}}$	$K_S$	$K_H$	$Y_{B/S}$	T	pH	Bemerkungen
Seite 1 von 3					$\text{h}^{-1}$	$\text{mg/l}$	$\text{mg/l}$	$\text{gTS/gS}$	$^{\circ}\text{C}$	-	
Pawłowski und Howell, 1973	Phenol	Belebtschlamm 1	CSTR	Batch	0,26	25,4	173,0	0,545	28	6,6	
		Belebtschlamm 2	CSTR	Batch	0,223	5,86	934,5	0,616			
Yang und Humphrey, 1975	Phenol	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	Bat./cont	0,464	1,66	380	0,85	30	4,5	$c_s < c_s^*$ Chemostat
		<i>Trichosporon cutaneum</i>	CSTR	Bat./cont	0,567	2,38	106		30	6,0	$c_s > c_s^*$ Fed-Batch
Fan und Long, 1980	Phenol	Belebtschlamm	ASSR	cont.	0,18						
Worden und Donaldson, 1987	Phenol	Belebtschlamm	WS	cont.	0,576	1,0	60,0	0,40	30	7,0	Biom. immobil. an An-thracit; $K_{O_2} = 0,1 \text{ mg/l}$ ; $Y_{O_2/S} = 1,4 \text{ gO}_2/\text{gS}$
Sokół, 1987 und 1988	Phenol	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	Batch Ernte: cont.	0,46	0,58	8,2		30	6,8	$D = 0,13 \text{ h}^{-1}$ ; $c_{s0} = 500 \text{ mg/l}$
					0,78	0,60	8,2		30	6,8	$D = 0,18 \text{ h}^{-1}$ ; $c_{s0} = 750 \text{ mg/l}$
					1,10	0,98	13,9		30	6,8	$D = 0,29 \text{ h}^{-1}$ ; $c_{s0} = 250 \text{ mg/l}$
					1,11	0,98	13,9		30	6,8	$D = 0,36 \text{ h}^{-1}$ ; $c_{s0} = 1 \text{ g/l}$
Dwyer et al., 1986	Phenol	Mischkultur		Batch <b>anaerob</b>	14*	78	1400	* $r_{S\text{max}}$	37	7,2	Biomasse suspendiert
					12*	47	1780		37	7,2	Biomasse immobil.
Jones et al., 1973	Phenol	Reinkultur	CSTR	cont.	0,29	$\approx 0$	120	0,59	20	6,8	zweistufiger Betrieb
Wisecarver und Fan, 1989	Phenol	Belebtschlamm	ASSR	cont.	0,365	10,95	113,0	0,496	25		$Y_{O_2/S} = 1,4 \text{ gO}_2/\text{gS}$ ; $K_{O_2} = 0,1 \text{ mg/l}$

Literatur	Substrat	Biomasse	Reaktor	Betrieb	$\mu_{\max}$	$K_S$	$K_H$	$Y_{B/S}$	T	pH	Bemerkungen
Seite 2 von 3					$h^{-1}$	mg/l	mg/l	gTS/gS	°C	-	
Etzensperger et al., 1989	Phenol	Belebtschlamm	ASSR	cont.	0,036	0,2*	12-2,5*		20	6-7	$Y_{O_2/S} = 1,2 \text{ gO}_2/\text{gS}$ ; * aus Batchversuchen
Hartmann, 1990	Phenol	<i>Trichosporon beigelii</i>	ASSR	cont.	0,55	3,5	298	0,88	30	7	
Fischer, 1989	Phenol	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	cont./bat	0,54	1,4	175	0,95	30	7,0	$Y_{B/O_2} = 0,73 \text{ gTS/gO}_2$
		<i>Trichosporon beigelii</i>			0,46-0,55	1,7-3,5	298-380	0,76-0,88		5,5	$Y_{B/O_2} = 0,75 \text{ gTS/gO}_2$
Grötz, 1992	Phenol	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	Fedbatch	0,54	3,0	240	0,84	30	7,0	
		<i>Trichosporon beigelii</i>	CSTR	Fedbatch	0,42	3,3	800	0,88		5,5	
zum Bruch, 1990	2,3-DMP	Belebtschlamm	CSTR	Batch	,0022	0,31	-	0,65		6,9	Monodkin. $c_s < 300 \text{ mg/l}$
Gnirß, 1990	2,6-DMP	Belebtschlamm	CSTR	Batch	,0019	14,9	-	0,60	23	7,5	Monodkin. $c_s < 300 \text{ mg/l}$
Klečka und Maier, 1988	Phenol	Belebtschlamm	CSTR	Batch	0,18	0,16	1,375	0,54	20		
	2,4,5TCP	Belebtschlamm	CSTR	Batch	0,038	0,16	5,675	0,19	20		
	PCP	Belebtschlamm	CSTR	Batch	0,074	0,06	1,375	0,14	20		
Beltrane et al., 1980	Phenol	Belebtschlamm	CSTR	cont.	0,077	245	-	0,45	20	7,2	Monod; $k_d = 0,008 \text{ h}^{-1}$
Chi und Howell, 1976	Phenol	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	cont.	0,369	5,94	227		28	6,8	
Szetela und Winnicki, 1981	Phenol	Belebtschlamm	CSTR	Batch	0,326	19,2	229,3		20	6,8	
D'Adamo et al., 1984	Phenol	Belebtschlamm	CSTR	Batch	0,131-0,363	5 - 266	142-1199		26	8,0	
Hill und Robinson, 1975	Phenol	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	Batch	0,534	< 1	470	0,52	30	6,5	

Literatur	Substrat	Biomasse	Reaktor	Betrieb	$\mu_{\max}$	$K_S$	$K_{HI}$	$Y_{BS}$	T	pH	Bemerkungen
Seite 3 von 3					$h^{-1}$	mg/l	mg/l	gTS/gS	° C	-	
Rozich et al., 1983	Phenol	Belebtschlamm	CSTR	Bat./cont.	0,14- 0,27	35 - 67	86 - 154	0,80	25		
Neufeld und Valiknac, 1979	Phenol	Belebtschlamm	CSTR	cont.	0,287	2,11	-	1,20	22	7,0	$k_D = 0,01 h^{-1}$ ; Monod
Kumaran und Parhad, 1984	Phenol	<i>Candida tropicalis</i>		Batch	0,33	1,3*	387	0,87	30	7,0	* aus Meßwerten anderer Autoren kalkuliert
Molin und Nilsson, 1985	Phenol	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	cont.	0,4	< 3	50 - 100		25	6,7	
Templeton und Grady, 1988	2-CP	Reinkultur; gram-, bewegliche Stäbchen	CSTR	Batch	0,16- 0,21	0,6- 0,1	-	0,38		7,0	Biomasse auch Chemostat bei untersch. D
Tang und Fan, 1987	Phenol	Belebtschlamm	CSTR	Fedbatch	,125- ,145	0,1- 0,2	-	0,38	23	7,1	$c_S < 10 \text{ mg/l}$ Monod-kinetik
				Batch	,365	10,95	113	0,496		6,9	$Y_{O_2/S} = 1,4 \text{ gO}_2/\text{gS}$
Hopper und Kemp, 1980	4-MP	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	Batch	,328*			$\mu_{\max} / Y_{BS}$	30	7,0	$Y_{O_2/S} = 0,444 \text{ gO}_2/\text{gS}$
	3,5-DMP	<i>Pseudomonas putida</i>	CSTR	Batch	,371*				30	7,0	$Y_{O_2/S} = 0,393 \text{ gO}_2/\text{gS}$
Khandker, 1992	4-CP	def. Mischkultur	CSTR	cont.	,149	21,08	-	0,63	28	7,0	Überschußhemmung ab $c_S > 250 \text{ mg/l}$ 4-CP
	2,4-D	def. Mischkultur	CSTR	cont.	0,16	48,34	-	0,12	28	7,0	$c_S > 1250 \text{ mg/l}$ 2,4-D

**Tab. A9:** Betriebsergebnisse biologische arbeitender Verfahren zur Behandlung von kontaminierten Grundwässern und von Abwässern mit problematischen Inhaltsstoffen

Quelle	Abwasser	Verfahren	Umsatzleistung	Abbaugrad	Bemerkungen
Seite 1 von 3				%	
van Veen et al., 1989	kontaminierte Grundwasser (Benzol, Chlorbenzole, HCH)	Scheibentauchkörperreaktor	$t_v = 0,5 \text{ h}$	Chlorbenzole, Benzol > 99 % HCH 70 %	Pilotanlage
de Bruin et al., 1990	kontaminierte Grundwasser (BTX, Naphthalin)	Festbettreaktoren von unten belüftet	$30 \text{ mg(lh)}^{-1}$ Aromaten	> 99 %	Labormaßstab, $T = 10^\circ \text{C}$ , Strippverluste < 0,1 %
van der Hoek et al., 1989	kontaminierte Grundwasser einer Asphaltproduktionsanlage (PAK, BTX, Phenole)	Festbettreaktor	$t_v = 5 \text{ bis } 6 \text{ h}$	weitgehend	Labormaßstab, 10 % Strippverluste der BTX im FBR; PAK > 3 Ringe reichern sich in Biomasse des STKR an
		Scheibentauchkörperreaktor	$t_v = 5 \text{ bis } 6 \text{ h}$	weitgehend	
		Festbettreaktor	$t_v = 0,5 \text{ h}$	95 % PAK 70% BTX 50 bis 80 % Phenole	
Hanert, 1988	kontaminierte Grundwasser (BTX, CKW, Alkohole, Glycole; 17,2 bis 20,8 mg/l CSB)	Tropfkörperreaktor	$t_v = 3 \text{ h}$		Pilotmaßstab 20 bis 70 % Strippverluste der BTX
		Belebtschlammverfahren	$t_v = 8,7 \text{ d}$ $40 \text{ mg(lh)}^{-1}$ CSB	94 % CSB	
Jhaveri und Mazzacca, 1983	kontaminierte Grundwasser eines Biotechnologiebetriebes (DCM, Aceton, Dimethylamin, Alkohole)	Belebtschlammverfahren	$t_v = 17 \text{ h}$		technischer Maßstab

Quelle	Abwasser	Verfahren	Umsatzleistung	Abbaugrad	Bemerkungen
Seite 2 von 3				%	
Ying et al., 1987	Deponiesickerwasser (3 g/l TOC)	Sequenz Batch-Verfahren mit pulverisiertem Aktivkoks	Cycluszeit 7 d	> 90 % TOC	Labormaßstab
Jones et al., 1983	Kokereiabwasser nach Ammoniumstrippung 600 mg/l $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 600 mg/l TOC	Belebtschlammverfahren	$t_v = 42 \text{ h}$	vollständige Nitrifikation	Labormaßstab ohne Denitrifikation
Caire et al., 1983	Abwasser der Untergrundkohlevergasung 1:10 verdünnt	Belebtschlammverfahren	$t_v = 2,5 \text{ d}$	Phenole weitgehend $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{NH}_4^+ 50 \%$	Labormaßstab ohne Denitrifikation
Lee et al., 1979	Prozeßwasser der Kohleverflüssigung (6 g/l Phenole)	Wirbelschichtreaktor mit Anthrazitpartikeln als Trägermaterial und externer Schläufe	200 mg(lh) <sup>-1</sup> Phenol	90 % Phenol	Labormaßstab kein Unterschied zwischen zwei- und dreiphasigem Betrieb der Wirbelschichtreaktoren
Klein et al., 1990	Kokereiabwasser	2 Airlift-Schlaufenreaktoren in Serie; 1. Stufe als Suspensionsreaktor 2. Stufe mit Aktivkoks als Trägermaterial		weitgehender Abbau	Labormaßstab Pilotanlage geplant Aktivkoks wird biologisch regeneriert
Melcer et al., 1984	25 % Kokereiabwasser 74 % Quenschwamm eines Hochofenbetriebes 100 mg/l $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 100 mg/l Phenole 200 mg/l $\text{SCN}^-$ 5 mg/l $\text{CN}^-$ 250 mg/l TOC 750 mg/l CSB	zweiphasiger Wirbelschichtreaktor mit Quarzsand als Trägermaterial; zweistufig	$t_v = 5 \text{ h}$	weitgehender Abbau	Pilotanlage mit vorgeschalteter Denitrifikation

Quelle	Abwasser	Verfahren	Umsatzleistung	Abbaugrad	Bemerkungen
Seite 3 von 3				%	
Beccari et al., 1984	Kokereiabwasser 1:5 verdünnt	zweistufige Rührkesselskaskade (vorgeschaltete Denitrifikation)	$t_v = 48$ h	weitgehend $\text{NH}_4^+$ , Phenole, $\text{SCN}^-$	Labormaßstab Denitrifikation unvollständig, da nicht ausreichend organischer Kohlenstoff vorhanden
Tyagi, 1991	Ölraffinerieabwasser (25 - 200 mg/l CSB)	vierstufige Kaskade an Rotations-scheibentauchkörperreaktoren mit Polyurethanschaum	$t_v = 5$ bis 7 h	80 % CSB 95 % $\text{NH}_4^+$ , Phenol	Labormaßstab 1 bis 2 Wochen Einfahrzeit 10 min <sup>-1</sup> ; T = 20 bis 25 °C
Höke, 1987	Teerrefinerieabwasser (Xylenole, N-Basen)	zwei Airlift-Schlaufenreaktoren in Serie geschaltet, 2. Stufe Sand als Trägermaterial	$t_v = 2,2$ h	70 bis 75 % TOC	Labormaßstab, Modellabwasser
Hüppe et al., 1990			$t_v = 9$ bis 13 h		Pilotmaßstab



**Tab. A10:** Bekannte Ergebnisse der Verwendung von Ozon zur Behandlung kontaminierter Grundwässer und von Abwässern mit problematischen Inhaltsstoffen

Quelle	Abwasser	Verfahren	Konzentration	(Verweil)-zeit	Ozon-Bedarf	Bemerkungen
Seite 1 von 3			mg/l	h	g O <sub>3</sub> /g S	
Streebin et al., 1980	Abwasser der Elektroindustrie	Ozonierung und UV-Bestrahlung in dreistufiger Rührkesselkaskade (technisch)	12000 Cyanid	65	2,8 - 3,4 nur freies Cyanid	komplexes Cyanid nur mit UV/Ozon
Mudder und White-lock, 1984	Prozeß- und Grundwasser eines Minenbetriebes	Ozonierung in einer Füllkörperkolonne (halotechnisch)	5 - 15 Cyanid 65 - 120 Thiocyanat	2,5	2,8 CN <sup>-</sup> 4,2 SCN <sup>-</sup>	kein Umsatz von komplex gebundenem CN <sup>-</sup>
Kearney et al., 1984	Pestizidabwasser aus Agrarflugzeugen	Mobile Anlage Ozon/UV Batchprozeß	1086 2,4-D	in 4 h zu 90 % Strahlens	unter Einsatz eines Niederdruck-Hg-	
			1200 Atrazin	in 0,5 h zu 90 % Strahler	unter Einsatz eines Mitteldruck-Hg-	
Nagel, 1982	kontaminiertes Grundwasser	In-situ-Sanierung abgepumptes Grundwasser wird ozoniert und infiltriert			1,5 - 3,5 mg/l O <sub>3</sub>	CN <sup>-</sup> wird zersetzt DOC im Boden abgebaut
Hostomská und Vaněček, 1993	kontaminiertes Grundwasser	kontinuierlich betriebene zweistufige Pilotanlage mit Blasensäuren	DCE, TCE und PCE je < 1 mg/l	1. St. 0,15 2. St. 0,35	60 mg/l O <sub>3</sub>	α: DCE>99% TCE>99% PCE=93%

Quelle	Abwasser	Verfahren	Konzentration	(Verweil)-zeit	Ozon-Bedarf	Bemerkungen
Seite 2 von 3			mg/l	h	g O <sub>3</sub> /g S	
Duguet et al., 1993	mit Chlormitrobenzol kontaminierte Grundwasser	kontinuierlich betriebene zweistufige Pilotanlage mit Blasensäuren und anschließende biologische Nachreinigung: 1. Sandfilter 2. Aktivkohlefilter	2 mg/l Chlormitrobenzol bzw. TOC	Ozonierung 0,35 biologische Filter 0,25	8 mg/l O <sub>3</sub> 3 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99 %ige Elimination der Aromaten durch O <sub>3</sub> TOC nur durch AK-Filt. 50%
Theilen, 1991	biologisch vorbehandeltes Deponiesickerwasser	Ozonierung und anschließende Bestrahlung mit UV-Licht (Pilotmaßstab, Batchbetrieb)	1000-1500 mg/l CSB	Zeit war durch die Leistung des O <sub>3</sub> -Generators festgelegt	2,5 g O <sub>3</sub> /g CSB <sup>1</sup> 4,5 g O <sub>3</sub> /g CSB <sup>2</sup>	AOX-Elimination unbefriedigend <sup>1</sup> für Indirekt- <sup>2</sup> für Direktleiter
Leitzke, 1992	Deponiesickerwasser von Hausmülldeponien auch biologisch vorbehandelt	Ozonierung und anschließende Bestrahlung mit UV-Licht (kontinuierlicher Betrieb im technischen Maßstab)	2000 - 3000 mg/l CSB ohne biol. Vorreinigung aber mit anschließender bzw. 1000 mg/l CSB mit biol. Vorreinigung	4 h aber nur für den Teil der Ozonierung	2,25	80 % CSB- und AOX-Reduktion. Es darf in Vorfluter eingeleitet werden.
Gough, 1993	farbstoffhaltiges mechanisch und biologisch vorgereinigtes kommunales Abwasser	2 dreistufige Kaskaden die parallel oder in Serie betrieben werden können. (Technische Maßstab)	35 E Grenzwert: 8 E	0,5 pro Kaskade	15 mg/l O <sub>3</sub>	organische Inhaltsstoffe werden nicht entfernt

Quelle	Abwasser	Verfahren	Konzentration	(Verweil)-zeit	Ozon-Bedarf	Bemerkungen
Seite 2 von 3			mg/l	h	g O <sub>3</sub> /g S	
Duguet et al., 1993	mit Chlormitrobenzol kontaminierte Grundwasser	kontinuierlich betriebene zweistufige Pilotanlage mit Blasensäuren und anschließende biologische Nachreinigung: 1. Sandfilter 2. Aktivkohlefilter	2 mg/l Chlormitrobenzol bzw. TOC	Ozonierung 0,35 biologische Filter 0,25	8 mg/l O <sub>3</sub> 3 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99 %ige Elimination der Aromaten durch O <sub>3</sub> TOC nur durch AK-Filt. 50%
Theilen, 1991	biologisch vorbehandeltes Deponiesickerwasser	Ozonierung und anschließende Bestrahlung mit UV-Licht (Pilotmaßstab, Batchbetrieb)	1000-1500 mg/l CSB	Zeit war durch die Leistung des O <sub>3</sub> -Generators festgelegt	2,5 g O <sub>3</sub> /g CSB <sup>1</sup> 4,5 g O <sub>3</sub> /g CSB <sup>2</sup>	AOX-Elimination unbefriedigend <sup>1</sup> für Indirekt- <sup>2</sup> für Direktleiter
Leitzke, 1992	Deponiesickerwasser von Hausmülldeponien auch biologisch vorbehandelt	Ozonierung und anschließende Bestrahlung mit UV-Licht (kontinuierlicher Betrieb im technischen Maßstab)	2000 - 3000 mg/l CSB ohne biol. Vorreinigung aber mit anschließender bzw. 1000 mg/l CSB mit biol. Vorreinigung	4 h aber nur für den Teil der Ozonierung	2,25	80 % CSB- und AOX-Reduktion. Es darf in Vorfluter eingeleitet werden.
Gough, 1993	farbstoffhaltiges mechanisch und biologisch vorgereinigtes kommunales Abwasser	2 dreistufige Kaskaden die parallel oder in Serie betrieben werden können. (Technische Maßstab)	35 E Grenzwert: 8 E	0,5 pro Kaskade	15 mg/l O <sub>3</sub>	organische Inhaltsstoffe werden nicht entfernt

Quelle	Abwasser	Verfahren	Konzentration	(Verweil)-zeit	Ozon-Bedarf	Bemerkungen
Seite 3 von 3			mg/l	h	g O <sub>3</sub> /g S	
Toffani und Richard, 1993	farbstoff- und detergentienhaltiges mechanisch und biologisch vorgereinigtes kommunales Abwasser	3 vierstufige Kaskaden (Blasensäulen) (technischer Maßstab) Betriebsergebnisse liegen noch nicht vor	Detergentien 4 mg/l Behandlungsziel: 1 mg/l	1	13 g O <sub>3</sub> / g Detergent	Ergebnisse aus Pilotversuchen hochgerechnet. $\alpha$ CSB: 50 % Farbe: 80%

**Tab. A11:** Bekannte Ergebnisse der elementaren Zusammensetzung von Biomasse

Literatur	Organismus	Substrat	H	O	N	M <sub>B</sub>	γ <sub>B</sub>	δ <sub>B</sub>
						g/mol		
von Stockar und Birou, 1989	<i>K. fragilis</i>	Glucose	1,75	0,52	0,15	24,20	4,26	1,30
von Stockar und Marison, 1989	<i>K. fragilis</i>	Glucose	1,75	0,52	0,15	24,19	4,26	1,29
	<i>K. fragilis</i>	Lactose	1,78	0,58	0,16	25,23	4,15	1,30
	<i>K. fragilis</i>	Galactose	1,75	0,53	0,17	24,58	4,19	1,25
	<i>E. coli</i>	Glucose	1,70	0,42	0,25	24,01	4,10	0,95
	<i>M. methylotrophus</i>	Methanol	1,71	0,40	0,25	23,60	4,18	0,98
Baileys, 1981			1,92	0,30	0,24	22,11	4,60	1,20
Schlegel, 1985			1,91	0,30	0,24	22,10	4,59	1,19
van Dijken und Harder, 1975	<i>Methylococcus capsulatus</i>	Methanol und Methan	2,00	,50	0,25	25,53	4,25	1,25
Schügerl, 1985	alle		1,64	0,52	0,16	24,23	4,12	1,16
Blanch, 1981:								
Mayberry, 1968	alle		2,00	0,50	0,25	25,53	4,25	1,25
Harrison, 1962	<i>S. cerevisiae</i>		1,64	0,52	0,16	24,23	4,12	1,16
Herbert, 1976	<i>C. utilis</i>		1,87	0,56	0,20	25,66	4,15	1,27
	<i>K. aerogenes</i>		1,87	0,56	0,20	25,66	4,15	1,27
Wang, 1977	<i>S. cerevisiae</i>		1,82	0,51	0,17	24,36	4,29	1,31
Wang und Stephanopoulos, 1983:								
Guerts et al., 1980	<i>S. cerevisiae</i>	Glucose	1,83	0,56	0,17	25,20	4,20	1,32
Dekkers et al., 1981	<i>S. cerevisiae</i>	Glucose ae.	1,83	0,56	0,17	25,20	4,20	1,32
		Glucose an.	1,86	0,60	0,16	25,73	4,18	1,38
Ericson et al., 1978	<i>Brevibacterium</i>	Komplexes M.	1,63	0,50	0,13	23,40	4,26	1,26
Mittelwert:			<b>1,80</b>	<b>0,50</b>	<b>0,19</b>	24,47	<b>4,24</b>	<b>1,23</b>
Varianzkoeffizient (in %):			6,2	17	22	4,5	3,2	8,9